

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Izabela Campos Sena**

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOANODOS À BASE DE W-BiVO<sub>4</sub>/  
WBiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PARA GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA EM UM  
DISPOSITIVO DE DOIS COMPARTIMENTOS**

**Teófilo Otoni**

**2020**



**Izabela Campos Sena**

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOANODOS À BASE DE W-BiVO<sub>4</sub>/ WBiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
PARA GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA EM UM  
DISPOSITIVO DE DOIS COMPARTIMENTOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Márcio César Pereira

**Teófilo Otoni**

**2020**

Ficha Catalográfica  
Preparada pelo Serviço de Biblioteca/UFVJM  
Bibliotecária: Élide A. S. Bracks – CRB6 nº 2585

S474d 2020	<p>Sena, Izabela Campos.</p> <p>Desenvolvimento de fotoanodos à base de W-BiVO<sub>4</sub>/WB<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para geração de energia elétrica em um dispositivo de dois compartimentos. / Izabela Campos Sena – Teófilo Otoni: UFVJM, 2020.</p> <p>80 f. ; il.</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Márcio César Pereira</p> <p>1. Célula a combustível. 2. Fotoeletroquímica. 3. Vanadato de bismuto. 4. Óxido de vanádio. 5. Vacâncias de oxigênio. 6. Conversão de energia. I. Título.</p> <p><b>CDD: 621.3</b></p>
---------------	---



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**

**IZABELA CAMPOS SENA**

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOANODOS À BASE DE W-BiVO<sub>4</sub>/W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PARA GERAÇÃO DE  
GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA EM UM DISPOSITIVO DE DOIS COMPARTIMENTOS**

**Dissertação** apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, **nível de Mestrado**, como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. **Márcio César Pereira**

Data de aprovação 27/11/2020

**Prof. Márcio César Pereira - (UFVJM)**

**Profa. Jakelyne Viana Coelho - (UFVJM)**

**Prof. Henrique dos Santos Oliveira - (UFMG)**



Documento assinado eletronicamente por **Márcio César Pereira, Servidor**, em 27/11/2020, às 11:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **HENRIQUE DOS SANTOS OLIVEIRA, Usuário Externo**, em 27/11/2020, às 11:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jakelyne Viana Coelho, Servidor**, em 27/11/2020, às 11:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0228446** e o código CRC **038D1825**.



## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, que não me deixou desistir em momento algum, e sempre me cercou com sua infinita bondade.

Ao professor Márcio César Pereira, por aceitar me orientar durante esse trabalho, pela sua confiança e pelo seu apoio incondicional. Toda minha admiração e gratidão.

Ao grupo NANOMAT-UFVJM, pelo apoio material e imaterial para que essa pesquisa fosse concluída, em especial a Tatiana Santos Andrade, que se tornou uma amiga e não mediu esforços para me ajudar sempre. A Mariandry, Andréia e Mayra, pela amizade de sempre e tornar o ambiente de pesquisa mais alegre.

A toda minha família e ao meu noivo Caique, pela compreensão da minha ausência, e o apoio para que eu continuasse minha pesquisa.

À Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri / Programa de Pós Graduação em Química pela oportunidade de realizar este curso.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela contribuição no desenvolvimento deste trabalho.





## RESUMO

A energia solar é um recurso natural e inesgotável, e oferece hoje uma resposta a busca por fontes de energia que forneçam um impacto mínimo ao meio ambiente. A busca por dispositivos que convertam a energia solar em outras formas de energia que possam ser utilizadas leva a estudos relacionados às células fotoeletroquímicas. Neste trabalho objetivou-se a produção de diferentes fotoanodos: W-BiVO<sub>4</sub>, em diferentes proporções estequiométricas (1:1; 1,5:1; 2:1; 3:1) de síntese entre o Bismuto e o Vanádio; a heterojunção desses materiais e o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; essas heterojunções com uma camada extra de W-BiVO<sub>4</sub> acima do filme. Todos os filmes foram depositados utilizando o método *drop casting*. Além disso, avaliou-se a sua eficiência frente a uma configuração de célula fotoeletroquímica completa de dois compartimentos em soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,5 M e FeSO<sub>4</sub>/Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 0,1 M em meio ácido. As propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos fotoanodos foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia UV-*vis*. e difratometria de raios X (DRX). O teste de DRX mostrou que para todas as amostras de W-BiVO<sub>4</sub> a fase formada foi a monoclinica, como era esperado. A análise pela espectroscopia UV-*vis* confirmou que o *band gap* dos materiais estavam de acordo com a literatura. O UV-*vis* exibiu dados que comprovam que os materiais absorvem luz no espectro do visível, sendo a amostra W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (D) a que apresenta a maior banda de absorção, na faixa de 550 nm. Para avaliar o desempenho fotoeletroquímico foram realizados testes de voltametria linear, cronoamperometria, impedância potenciostática e Mott-Schottky. Dos materiais sintetizados com diferentes proporções de Bi o que melhor apresentou resultados foi o W-BiVO<sub>4</sub> (D), proporção estequiométrica de 3:1 entre bismuto e vanádio, com uma densidade de 1,31 mA/cm<sup>2</sup>. Os resultados mostram que a heterojunção entre os materiais tem o efeito desejado, melhorando aspectos como a separação e o transporte das cargas e evitando a recombinação dos pares fotogerados, a amostra W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (D) teve uma densidade de corrente de 4,63 mA/cm<sup>2</sup>. Com a camada extra a densidade de corrente teve um aumento de 52,7% chegando a valores de densidade de corrente de curto circuito de 8,79 mA/cm<sup>2</sup> e uma fotovoltagem de circuito aberto de 0,86 V. Sabendo disso, a heterojunção proposta apresenta-se como material com grande potencial para aplicação em células fotoeletroquímicas.

**Palavras chave:** Célula a Combustível. Fotoeletroquímica. Vanadato de Bismuto. Óxido de Vanádio. Vacâncias de Oxigênio. Conversão de energia.



## ABSTRACT

Solar energy is a natural and inexhaustible resource, and today it offers an answer to the search for energy sources that provide a minimal impact on the environment. The search for devices that convert solar energy into other forms of energy that can be used leads to studies related to photoelectrochemical cells. The aim of this work was to produce different photoanodes: W-BiVO<sub>4</sub>, in different stoichiometric proportions (1:1; 1.5:1; 2:1; 3:1) of synthesis between Bismuth and Vanadium; the heterojunction of these materials and the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; these heterojunctions with an extra layer of W-BiVO<sub>4</sub> above the film. Deposition was performed using the drop casting method. In addition, its efficiency was evaluated against a complete photoelectrochemical cell configuration with two compartments in 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> and FeSO<sub>4</sub>/Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 0.1 M solutions in acidic medium. The structural, morphological and optical properties of the photoanodes were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS), UV-vis spectroscopy, and X-ray diffractometry (XRD). The XRD test showed that for all samples of W-BiVO<sub>4</sub> the phase formed was the monoclinic one as expected. The analysis by UV-vis spectroscopy confirmed that the band gap of the materials was in accordance with the literature. UV-vis showed data that prove that the materials absorb light in the visible spectrum, with the sample W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(D) having the highest absorption band, in the 550 nm range. Linear voltammetry, chronoamperometry, potentiostatic impedance and Mott-Schottky tests were performed to assess photoelectrochemical performance. Of the materials synthesized with different proportions of Bi, the one that showed the best results was W-BiVO<sub>4</sub>(D), stoichiometric ratio of 3: 1 between bismuth and vanadium, with a density of 1.31 mA/cm<sup>2</sup>. The results show that the heterojunction between the materials has the desired effect, improving aspects such as the separation and transport of the loads and avoiding the recombination of the photogenerated pairs, the sample W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(D) had a current density of 4,63 mA/cm<sup>2</sup>. With the extra layer, the current density increased by 52.7% reaching values for short circuit current density of 8.79 mA /cm<sup>2</sup> and an open circuit photovoltage of 0.86 V. Knowing this, the heterojunction proposal presents itself as a material with great potential for application in photoelectrochemical cells

**Keywords:** Fuel Cell. Photoelectrochemistry. Bismuth vanadate. Vanadium oxide. Oxygen Vacancies. Energy conversion.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Matriz energética mundial 2017.....	28
Figura 2- Matriz energética brasileira 2017. ....	28
Figura 3- Emissões e metas de emissões de GEEs no Brasil de 2005 a 2030. ....	29
Figura 4- Esquema de uma célula fotoeletroquímica de dois compartimentos.....	32
Figura 5- Esquema de diagramas de bandas para a) condutor b) semicondutor c) isolante. ....	34
Figura 6: Número de publicações usando o termo "BiVO <sub>4</sub> " e "photo" nas bases de dados Scopus e Web of Science. ....	36
Figura 7- Esquema de célula usada nos testes.....	42
Figura 8- Esquema de circuito equivalente.....	45
Figura 9- Configuração da célula fotoeletroquímicas utilizada, sistema de dois compartimentos separados por uma membrana semipermeável. ....	50
Figura 10- Padrão de Raio X para os materiais puros e as heterojunções. ....	53
Figura 11- Microscopia eletrônica de varredura; vista superior dos filmes puros. ....	54
Figura 12- Microscopia eletrônica de varredura para as heterojunções entre W-BiVO <sub>2</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	55
Figura 13- Mapa composicional para as heterojunções. ....	56
Figura 14- Mapa composicional do Bismuto nas amostras ....	57
Figura 15- Gráfico de Wood-Tauc para W-BiVO <sub>4</sub> e V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com interpolação o eixo x. ....	57
Figura 16- Gráfico de Wood-Tauc para as heterojunções com interpolação o eixo x.....	58
Figura 17- Espectros UV-Vis para materiais puros e heterojunções. ....	59
Figura 18- Curvas de densidade de corrente versus o potencial aplicado (a) W-BiVO <sub>4</sub> puro em diferentes proporções de síntese e V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> puro. (b) heterojunções entre as diferentes proporções de síntese do W-BiVO <sub>4</sub> e o V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	60
Figura 19- Gráfico de potência (a) W-BiVO <sub>4</sub> puro em diferentes proporções de síntese e V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> puro. (b) heterojunções entre as diferentes proporções de síntese do W-BiVO <sub>4</sub> e o V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	61
Figura 20- Cronoamperometria (a) W-BiVO <sub>4</sub> puro em diferentes proporções de síntese e V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> puro. (b) heterojunções entre as diferentes proporções de síntese do W-BiVO <sub>4</sub> e o V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	63
Figura 21- Impedância potenciostática (a) W-BiVO <sub>4</sub> puro em diferentes proporções de síntese e V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> puro. (b) heterojunções entre as diferentes proporções de síntese do W-BiVO <sub>4</sub> e o V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	64
Figura 22- Mott Scottky para os materiais puros, teste feito em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 0,5 M em um sistema de um compartimento na ausência de luz e na frequência de 1 Hz. ....	66

Figura 23- Diagrama de energia dos semicondutores.....	67
Figura 24- Teste de estabilidade por medidas cronoamperométricas para (a) W-BiVO <sub>4</sub> puro em diferentes proporções de síntese e (b) heterojunções entre as diferentes proporções de síntese do W-BiVO <sub>4</sub> e o V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	68
Figura 25 - (a) Curvas de densidade de corrente <i>versus</i> o potencial aplicado para W-BiVO <sub>4</sub> puro; W-BiVO <sub>4</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; W-BiVO <sub>4</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /W-BiVO <sub>4</sub> ; V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> puro (b) Gráfico de potência para os mesmos materiais.....	69
Figura 26- Diagrama de Nyquist para as amostras (a) na ausência de luz e (b) presença de luz de Xe (100 mW cm). ....	71
Figura 27- Teste de estabilidade por medidas cronoamperométricas para o W-BiVO <sub>4</sub> ; W-BiVO <sub>4</sub> : V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; W-BiVO <sub>4</sub> : V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /; W-BiVO <sub>4</sub> . ....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estequiometria utilizada durante a síntese do material .....	47
Tabela 2- Quantidade de massa pesada para cada tipo de amostra. ....	49
Tabela 3- Energias de <i>band gap</i> para as amostras. ....	58
Tabela 4 - Valores de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), voltagem de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), Fator de preenchimento (FF), Potência e Eficiência as amostras em estudo. ....	62
Tabela 5- Valores de resistência a transferência de carga extraídos do gráfico de Nyquist e densidade de corrente extraídos da voltametria.....	65
Tabela 6- Valores de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), voltagem de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), Fator de preenchimento (FF), Potência e Eficiência as amostras em estudo. ....	70
Tabela 7- Valores de resistência a transferência de carga extraídos do gráfico de Nyquist e densidade de corrente extraídos da voltametria.....	71





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	– Banda de Condução
BiVO <sub>4</sub>	– Vanadato de Bismuto
BV	– Banda de Valência
CE	– <i>CounterElectrode</i> : Contra eletrodo
CO <sub>2</sub>	– Dióxido de carbono
DRS	– Espectroscopia de Reflectância Difusa
DRX	– Difração de Raios –X
e <sup>-</sup>	- Elétrons
E <sub>g</sub>	– Energia de <i>bandgap</i>
EPE	- Empresa de Pesquisa Energetica
FTO	– Óxido de estanho dopado com flúor
GEE's	- Gases do Efeito Estufa
h <sup>+</sup>	- Buracos
IPEA	- Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
JCPDS	- <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> : Comitê de Padrões de Difração
Jsc	– densidade de curto circuito
KWh	– QuiloWatt hora
MEV	– Microscopia Eletrônica de varredura
ONU	- Organização das Nações Unidas
PFC	- <i>PhotoFullCell</i> : Fotocélula a Combustível
TEP	- Tonelada Equivalente de petróleo
TWh	- TeraWatt hora
UV-Vis	– Ultra Violeta –Visível
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	– Óxido de Vanádio
Voc	– Potencial de Circuito aberto
WE	– <i>WorkElectrode</i> : Eletrodo de trabalho



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
<b>2.1 Objetivo geral.....</b>	<b>25</b>
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1 A matriz energética mundial e o impacto ao meio ambiente .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2 Células fotoeletroquímicas .....</b>	<b>30</b>
<b>3.3 BiVO<sub>4</sub> como fotoanodo .....</b>	<b>35</b>
<b>3.4 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como heterojunção.....</b>	<b>38</b>
<b>3.5 Caracterização morfológica.....</b>	<b>39</b>
<b>3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>39</b>
<b>3.5.2 Difração de Raio X (DRX) .....</b>	<b>39</b>
<b>3.5.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....</b>	<b>40</b>
<b>3.6 Caracterização fotoeletroquímica .....</b>	<b>41</b>
<b>3.6.1 Voltametria cíclica e linear .....</b>	<b>43</b>
<b>3.6.2 Cronoamperometria.....</b>	<b>44</b>
<b>3.6.3 Impedância potencioestática.....</b>	<b>44</b>
<b>3.6.4 Mott-Schottky.....</b>	<b>45</b>
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>47</b>
<b>4.1 Síntese dos fotoanodo.....</b>	<b>47</b>
<b>4.1.2 Preparação das placas por drop casting.....</b>	<b>48</b>
<b>4.2 Testes morfológicos e fotoeletroquímicos.....</b>	<b>49</b>
<b>5 RESULTADOS.....</b>	<b>53</b>
<b>5.1 W-BiVO<sub>4</sub> com diferentes proporções e heterojunção com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</b>	<b>53</b>
<b>5.1.1 Difratometria de Raio X (DRX) .....</b>	<b>53</b>
<b>5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>54</b>
<b>5.1.3 Espectroscopia de energia dispersa (EDS).....</b>	<b>55</b>
<b>5.1.4 Reflectância difusa.....</b>	<b>57</b>
<b>5.1.5 Voltametria Linear.....</b>	<b>60</b>
<b>5.1.6 Cronoamperometria.....</b>	<b>63</b>
<b>5.1.7 Impedância potencioestática.....</b>	<b>64</b>

<b>5.1.8 Mott Schottky .....</b>	<b>66</b>
<b>5.1.9 Estabilidade.....</b>	<b>68</b>
<b>5.2 Heterojunção com camada extra de W-BiVO<sub>4</sub> .....</b>	<b>69</b>
<b>5.2.1 Voltametria Linear.....</b>	<b>69</b>
<b>5.2.2 Impedância potencioestatica.....</b>	<b>71</b>
<b>5.2.3 Estabilidade.....</b>	<b>72</b>
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>73</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>75</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A sociedade, empresas privadas e setores públicos vem levado cada vez mais em consideração as questões relacionadas a sustentabilidade, no âmbito econômico, social e ambiental, com o propósito de encontrar novas condições de evolução pautadas no desenvolvimento sustentável. Assim, crescer economicamente com menor impacto ambiental é fator imprescindível para conquistar vantagens significativas no mercado mundial (VICHI; MANSOR, 2009).

Desde o domínio do fogo até os processos mais modernos de produção de energia, o desenvolvimento da humanidade sempre foi associado à disponibilidade dos recursos energéticos. A utilização de combustíveis fósseis como o petróleo, carvão mineral e gás natural como fonte de energia sempre foi predominante. Esses combustíveis são grandes causadores de problemas climáticos, que colocam em risco a sustentabilidade e o abastecimento a longo prazo do planeta. Em virtude desses fatores, assuntos relacionados à preservação do meio ambiente e aos recursos naturais têm sido amplamente discutidos em eventos nacionais e internacionais, sinalizando a necessidade de um novo direcionamento ambiental (FILHO, 2009).

Neste sentido, o estabelecimento de fontes alternativas de energia e a reavaliação do consumo por parte das sociedades constituem parâmetros imprescindíveis para a conservação da natureza (ORNELLAS, 2006).

Ainda que a Terra receba somente uma parte da energia total do sol, essa energia é maior que todos os recursos não renováveis. A energia solar é considerada como um recurso não poluente, limpo, e por prover do sol é tratada como inesgotável. Sua utilização não libera gases nocivos o que configura essa fonte como sustentável (MALVIYA; PRAKASH, 2016).

Dito isso, era de se esperar que um país como o Brasil usufruísse de todo esse recurso a seu favor, visto que, possui potencial expressivo frente a outros países como Alemanha, França e Espanha, em questão de área e posição geográfica. Apesar dos altos níveis de irradiação que atingem o território nacional, o uso desse recurso não é amplamente explorado, fontes como a energia eólica e a biomassa, por exemplo, que representam 6,7% e 9,4% da capacidade de geração instalada no Brasil, contra apenas 0,05% da fonte solar (NASCIMENTO, 2017).

As células fotoeletroquímicas são dispositivos que apresentam características favoráveis para o aproveitamento da energia solar. Essas células podem ser definidas como dispositivos capazes de converter energia luminosa em outras formas de energia, como hidrogênio ou eletricidade quando energia luminosa suficiente é incidida sobre um material

semicondutor. Sua condição promissora estimula o estudo de semicondutores que obtenham fotocorrente com valores satisfatórios para que essas sejam viáveis em larga escala (SHI *et al.*, 2015).

Existem centenas de semicondutores conhecidos por suas características fotocatalíticas, porém nenhum material individualmente atende todos os pré-requisitos para atuar como semicondutor e ter uma eficiência promissora. Portanto, o desenvolvimento de materiais continua sendo a questão chave para melhorar o desempenho da célula. Algumas exigências para que um semicondutor possa atuar como fotocatalisador é que ele contenha bandas de valência e condução em posições adequadas para as reações de oxi-redução envolvidas, tenha uma baixa recombinação dos pares  $e^-/h^+$ , e simultaneamente, seja capaz de absorver luz visível que é a principal região do espectro da luz solar (ABDI; BERGLUND, 2017).

Dentre os diversos materiais semicondutores investigados para serem utilizados nas células fotoeletroquímicas, o vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) tem apresentado resultados promissores. Estes resultados estão relacionados às propriedades fotocatalíticas do  $\text{BiVO}_4$ , que serão discutidas ao longo do trabalho. Ele é um semicondutor do tipo n com boa estabilidade química e fotoestabilidade. Além disso, suas propriedades ópticas e eletrônicas, com uma baixa energia de *band gap* de aproximadamente 2,4 eV, o tornam um candidato importante para captação de energia solar (MALATHI *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2018; SU *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2014; YAW, 2017).

Porém, algumas limitações vêm sendo reportadas para esse material, como: baixa eficácia na separação das cargas; baixa transferência das cargas fotogeradas na interface entre o eletrodo/eletrólito; recombinação dessas cargas. Todas essas limitações influenciam no desempenho do material produzindo perdas na geração da fotocorrente (TRZEŚNIEWSKI; SMITH, 2016). Contornar essas limitações é de extrema importância para uma maior eficiência na célula.

O pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) é um semicondutor amplamente utilizado em heterojunção com o  $\text{BiVO}_4$  devido as suas características de absorção de luz e transporte de cargas. Seu baixo *band gap* de 2,3 eV demonstra suas vantagens ópticas (TERÁN-ESCOBAR *et al.*, 2013)

Neste trabalho, objetivou-se primeiramente, sintetizar e caracterizar materiais à base de W- $\text{BiVO}_4$  em diferentes proporções estequiométricas entre o bismuto e o vanádio, em seguida preparar heteroestruturas entre as amostras sintetizadas e o  $\text{V}_2\text{O}_5$  e caracterizá-las. Adicionar uma camada extra de W- $\text{BiVO}_4$  acima da heterojunção que apresentou os melhores

resultados. A intenção é incorporar e aperfeiçoar as propriedades fotoeletroquímicas de cada um dos materiais, dessa forma obter um fotoanodo com características específicas e suficiente para uma alta geração de corrente elétrica.





## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de uma fotocélula de combustível utilizando o sulfito/sulfato de sódio e o nitrato de ferro III e o sulfato ferroso para gerar eletricidade a partir da utilização de fotoanodos a base de vanadato de bismuto dopado com tungstênio e óxido de vanádio, após validar a eficiência desses materiais adicionar uma camada extra de vanadato de bismuto acima do que apresentar melhor resultado.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar  $\text{W-BiVO}_4$  com diferentes proporções de síntese entre o bismuto e o vanádio;
- Preparar semicondutores a base de  $\text{W-BiVO}_4\text{:V}_2\text{O}_5$  para uso como fotoanodos;
- Caracterizar os materiais sintetizados por diferentes técnicas como: difratometria de raios X (DRX), refletância difusa (UV-Vis), e microscopia eletrônica de varredura (MEV); voltametria linear; cronoamperometria; impedância potenciostática e Mott-Schottky e avaliar a amostra com melhor desempenho.
- Depositar uma camada extra de  $\text{W-BiVO}_4$  acima do melhor filme heteroestruturado e caracterizar fotoeletroquimicamente.
- Estudar a eficiência da célula completa no eletrólito proposto.



### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 A matriz energética mundial e o impacto ao meio ambiente

Desde o surgimento do primeiro homem, procuraram-se formas de aprimorar as técnicas de sobrevivência, como forma de melhorar a qualidade de vida. O crescimento populacional acentua-se cada vez mais, proporcionado tanto pelo desenvolvimento da agricultura, como pelo avanço tecnológico a partir da revolução industrial. Nesse contexto, ao longo de dez anos a população passou de 10 para mais de 800 milhões de habitantes (CORSON; CAMARU, 1996).

O crescimento populacional sempre veio aliado a crescimentos tecnológicos, seja no modo como o homem aprendeu a usar técnicas agrícolas ou a usar máquinas a seu favor. A expectativa de vida crescente da população também é um fator decisivo para esse aumento. Com os avanços na ciência e nas boas práticas de saúde, a ONU estima que por volta de 2050 sejam quase de 10 bilhões de pessoas no mundo, um crescimento de quase três milhões em 30 anos (LOPES, 2019; ONU, 2019).

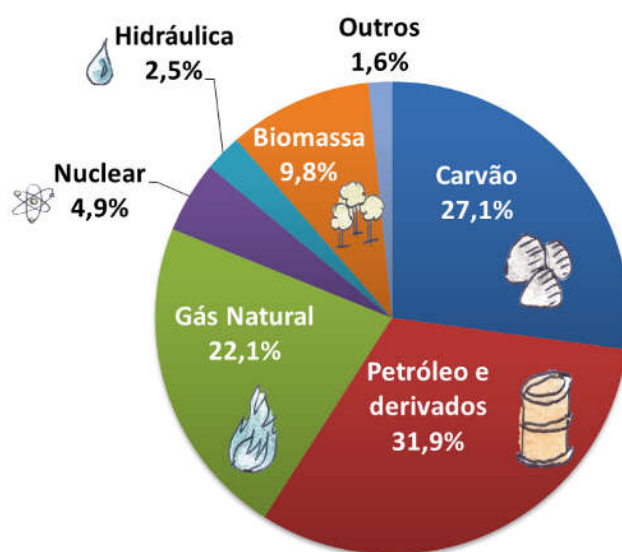
Para suprir toda a demanda que a grande massa populacional requer, o setor industrial e energético tende a expandir e crescer. O período dos anos 70 foi importante na evolução do consumo de energia e para o crescimento populacional, naquela época a demanda de energia primária era inferior a 70 milhões de Tep (toneladas equivalentes de petróleo). Nos anos 2000 a demanda energética quase triplicou, alcançando 190 de Tep (TOLMASQUIM; GUERREIRO; GORINI, 2007).

Segundo a EPE, [s.d.], a matriz energética é toda e qualquer fonte de energia disponível em um país, estado, ou no mundo, sendo essas fontes capazes de suprir a demanda de energia, elas são usadas para movimentar carros, preparar comida no fogão e gerar eletricidade, dentre outros. Eles estimam que a demanda energética brasileira e mundial tenha um forte crescimento nos próximos 25 anos, em conformidade com o crescimento econômico e populacional

Essas fontes podem ser divididas em renováveis, por exemplo: a hídrica, eólica, solar, e biomassa e as não renováveis que se enquadram os combustíveis fósseis e a nuclear. A maior parte do suprimento energético mundial é de fontes não renováveis, em particular o petróleo, carvão e gás natural (EPE, [s.d.]).

A Figura 1 mostra dados para o ano de 2017 da matriz energética mundial.

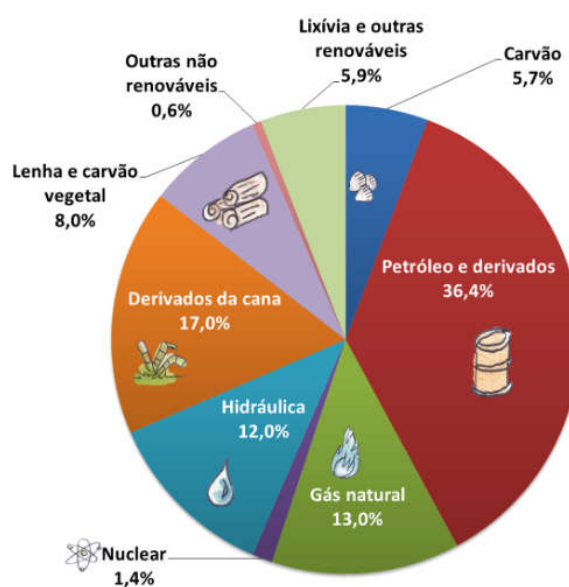
Figura 1- Matriz energética mundial 2017.



Fonte: EPE, [s.d.].

Apesar de no Brasil ainda se utilizar uma quantidade maior de fontes não renováveis do que renováveis, em comparação com o resto do mundo o percentual de não renováveis é menor, a porcentagem de fontes renováveis somando lenha, carvão vegetal, hidráulica e outras fontes totalizam cerca de 42,9%, quase metade da matriz. A Figura 2 mostra os dados da matriz energética Brasileira (EPE, [s.d.]).

Figura 2- Matriz energética brasileira 2017.

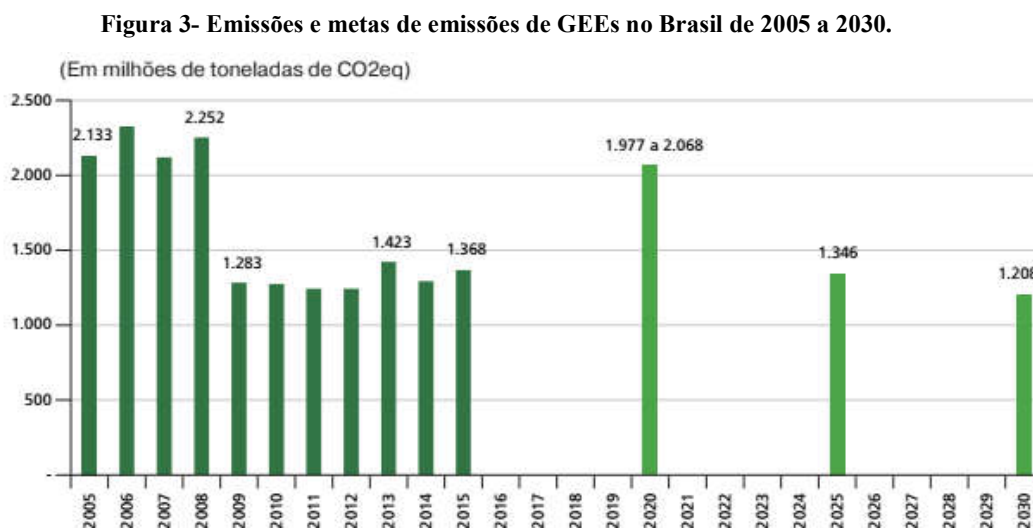


Fonte: EPE, [s.d.].

A elevada expansão do consumo de energia, e de uso dos recursos não renováveis tem um papel fundamental no volume das emissões de gás carbônico e da degradação ambiental em geral. O gás carbônico é o principal responsável pelo aquecimento global e pelas mudanças climáticas. Segundo o IPEA, (2019),

“Em 2005 o Brasil emitiu 2.133 milhões de tonCO<sub>2</sub>eq. Já em 2015, o volume caiu para 1.368 milhões, o que corresponde a uma redução de 35,9%. No entanto, os pesquisadores advertem para a importância da manutenção das políticas públicas efetivas que permitiram essa mitigação. A meta estabelecida para 2030 no âmbito do Acordo de Paris é atingir o nível de 1.208 milhões de tonCO<sub>2</sub>eq.

O gráfico da Figura 3 mostra o cenário apresentado pelo IPEA, dados para os anos até 2015 e projeções feitas para os próximos anos.



Fonte: IPEA, 2019.

No horizonte de longo prazo, fatores como o ritmo de crescimento da economia e a estrutura da expansão do consumo de energia terão papel fundamental no volume de emissões de gás carbônico (CO<sub>2</sub>). A expectativa é que como mostrado no gráfico da Figura 3 essas emissões diminuam, para evitar danos maiores ao meio ambiente (IPEA, 2019).

A espera mundial é que as fontes de energia renováveis superem o uso das não renováveis, principalmente as oriundas dos combustíveis fósseis. O Brasil está a caminho desse panorama, buscando uma matriz energética mais limpa, e é cada vez mais em destaque como possível parceiro para suprir a demanda de energia de outras potências mundiais (GERAIS; GERAIS; NATURAIS, 2017).

A radiação solar é considerada uma fonte inesgotável de energia, e é responsável pela manutenção da vida na Terra. A Terra recebe cerca de  $1,5 \times 10^{18}$  kWh de energia solar durante o ano, já o consumo desse recurso é 10 mil vezes menor. Esse enorme potencial pode ser usado por meio de sistemas de captação e conversão em outras formas de energia como, como por exemplo, a energia térmica e elétrica (PINHO; GALDINO, 2014; GERAIS; GERAIS; NATURAIS, 2017).

O consumo mundial de energia primária no ano de 2011, por exemplo, foi cerca de 143 mil TWh em um intervalo de 2 horas, a quantidade de energia solar recebida na superfície terrestre nesse mesmo período é de aproximadamente 188 mil TWh, ou seja, a quantidade de energia que a Terra recebe é suficiente para atender a demanda mundial (PINHO; GALDINO, 2014).

O Brasil possui vantagem quando comparado a alguns países da Europa, onde já possuem a conversão amplamente utilizada, devido a sua posição geográfica. O Brasil possui uma área territorial grande, e em qualquer ponto desse território a irradiação é melhor que em outros países.

De acordo com PEREIRA e colaboradores, 2006:

“Os valores de irradiação solar global incidente em qualquer região do território brasileiro (1500-2.500Wh/m<sup>2</sup>), são superiores aos da maioria dos países europeus, como Alemanha (900-1250 Wh/m<sup>2</sup>), França (900- 1650 Wh/m<sup>2</sup>) e Espanha (1200-1850 Wh/m<sup>2</sup>), locais onde projetos de aproveitamentos solares são amplamente disseminados”.

A extensa exploração das reservas de combustíveis fósseis atrelada a problemas ambientais; o avanço no crescimento populacional e econômico; o avanço tecnológico e a maior demanda de recursos energéticos vêm estimulando a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias. Com isto, o objetivo é buscar maior eficiência no fornecimento e no aproveitamento da energia primária disponível, bem como a busca de energia de melhor qualidade e maior confiabilidade (CORRÊA, 2006).

### **3.2 Células fotoeletroquímicas**

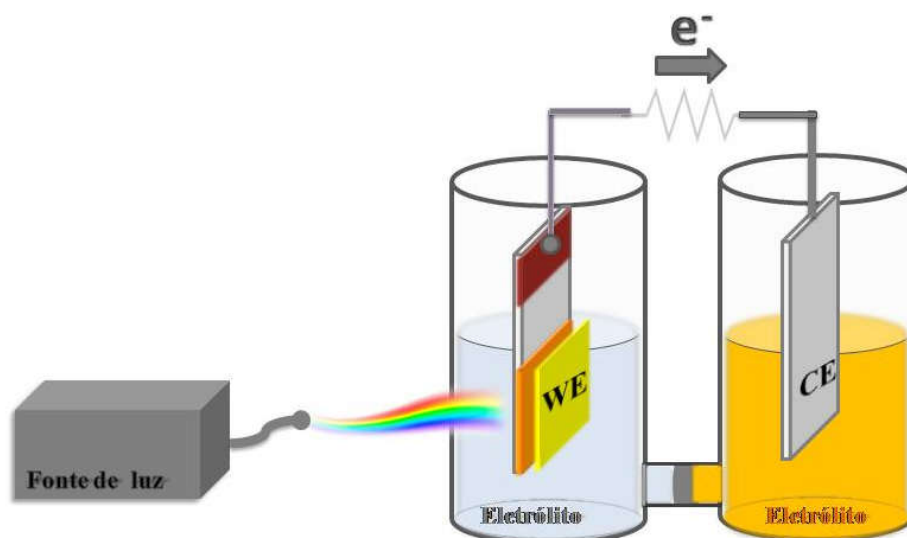
O advento das células fotoeletroquímicas foi reportado pelo Físico Edmond Becquerel em 1839, a partir da observação de duas barras de um material semicondutor separadas por uma distância uma da outra, entre as barras foi observada uma diferença de potencial, isso era possível devido à absorção da luz solar (DEMONTI, 2003).

As células fotoeletroquímicas são uma tecnologia com potencial para atender a demanda energética de forma limpa, podendo utilizar a radiação solar que atinge a superfície da terra (HOLDREN, 2007). Elas são dispositivos capazes de converter energia luminosa em outras formas de energia, com funcionamento baseado na interação da interface de um semicondutor e uma solução que permite a passagem de elétrons, chamado de eletrólito (BOTT & PH, 1964).

Entre os vários tipos de células fotoeletroquímicas, as células de combustível fotocatalíticas (PFCs) são atraentes porque podem gerar eletricidade usando apenas luz como energia externa, como as outras células o seu funcionamento está relacionado à captação de luz solar ou artificial pelo eletrodo de trabalho, quando imerso em uma solução aquosa eletrolítica, a energia dos fótons é absorvida pelo fotoeletrodo e oxidam combustíveis para produzir eletricidade ou energia química armazenável (SFAELOU; LIANOS, 2016).

A Figura 4 mostra um esquema de uma célula fotoeletroquímica e seus principais componentes, o eletrodo de trabalho (WE) no lado esquerdo, neste caso geralmente um material semicondutor como fotoanodo para oxidação do combustível. O contra eletrodo (CE) do lado direito que é cátodo, onde ocorrem as reações de redução (ANTONIADOU; KONDARIDES; LIANOS, 2009). E um eletrólito líquido, que é a solução condutora onde os eletrodos estão imersos. Os elétrons fotogerados através da radiação dos fótons incidentes são conduzidos pelo circuito externo e promovem as reações de redução no cátodo, enquanto os buracos são consumidos por reações de oxidação no ânodo (SFAELOU; LIANOS, 2016). Os dois compartimentos podem ou não serem separados por uma membrana semipermeável que permite a passagem de íons.

Figura 4- Esquema de uma célula fotoeletroquímica de dois compartimentos.



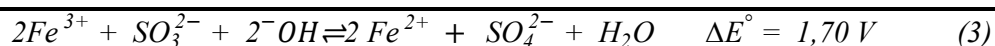
Fonte: O autor, 2020.

O eletrólito trata-se de uma solução formada por um sal, um ácido ou uma base, quando dissolvido em um dado solvente, produz uma solução com determinada condutividade elétrica, maior que a condutividade do solvente. Ele deve possuir características como: alta solubilidade; alto grau de ionização; estabilidade química e eletroquímica no solvente empregado (AGOSTINHO *et al.*, 2004).

É no eletrólito que ocorrem as principais reações da célula, sendo elas as que fornecem energia química ou elétrica que será usada posteriormente como forma de energia. A conversão da luz solar em eletricidade nos PFCs ocorre através da oxidação de diferentes moléculas orgânicas ou inorgânicas, como corantes (S.L. *et al.*, 2018), álcoois (HE *et al.*, 2018), derivados de biomassa (ZHANG *et al.*, 2015a) resíduos orgânicos (LIU; RAMNARAYANAN; LOGAN, 2004) e  $H_2O_2$  (MASUDA; FUJISHIMA; TADA, 2018) no compartimento do ânodo.

Neste trabalho, o lado do fotoanodo apresenta uma de oxidação do sulfito a sulfato (Eq. 1), e no lado catodo os elétrons que migram reduzem os ions  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  (Eq.2). A fotocélula possui uma força eletromotriz teórica de 1,70 V, como mostrado na Eq.3. Como as semi-reações envolvem apenas dois elétrons, as reações de oxidação e redução são cineticamente favorecidas.





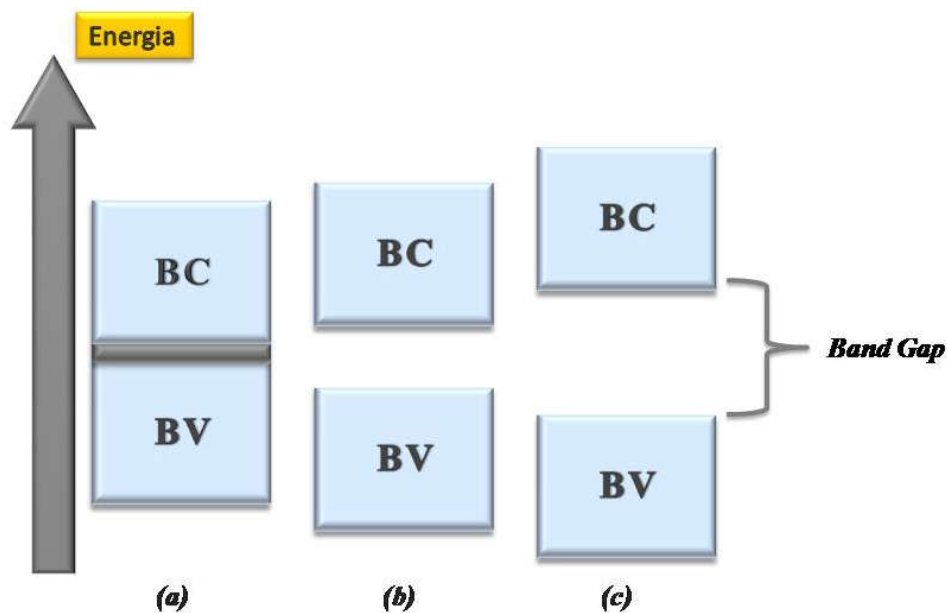
Os semicondutores ou fotoeletrodos são uma parte importante da célula, esses materiais são ativados na presença de luz solar ou artificial e geram pares de elétrons (e-) e buracos (h+), os elétrons são conduzidos pelo circuito externo para o fotocátodo, onde participam das reações de redução, já os buracos são consumidos nas reações de oxidação do eletrólito. A quantidade de energia que precisa ser incidida para que isso ocorra se diferencia de acordo com o material, e é conhecida como energia de *band gap* (FUJISHIMA; HONDA, 1972).

O desempenho do semicondutor depende da resposta óptica do material, ou seja, o *gap* do semicondutor. A energia da luz adotada deve ser igual ou maior que o *band gap* (BG) para promover o deslocamento de elétrons da banda de valência (BV) para a de condução (BC) (DOS SANTOS *et al.*, 2018).

O nível de Fermi é um parâmetro importante que prevê o comportamento elétrico, ele corresponde ao nível onde a uma probabilidade de 50% de ocupação dos pares de elétrons. A banda de valência está localizada abaixo do nível de Fermi, e chamada também de banda cheia, nela há uma maior probabilidade de ocupação de elétrons por constituir orbitais de menor energia. Já a banda de condução ou banda vazia são orbitais de maior energia, por isso, uma possibilidade menor de ocupação (BACCARO; GUTZ, 2018).

Conforme mostrado na Figura 5, o semicondutor difere de materiais isolantes e condutores exatamente pelo tamanho da energia de BG, materiais isolantes possuem um BG grande, sendo muito difícil para um elétron ser promovido da BV para a BC. Já os condutores a largura é suficientemente pequena, dessa forma é possível que exista elétrons livres disponíveis para transporte de carga (BACCARO; GUTZ, 2018).

Figura 5- Esquema de diagramas de bandas para a) condutor b) semiconductor c) isolante.



Fonte: O autor, 2020.

Os semicondutores intrínsecos são considerados os semicondutores puros, onde suas características são exclusivamente próprias, nestes materiais o número de elétrons da banda de condução e o número de buracos na banda de valência são iguais, são exemplos desses materiais, o silício e o germânio (DA SILVA, 2005). Contrariamente, os semicondutores extrínsecos possuem sua estrutura modificada pela adição de átomos de valência, a mais ou a menos, em baixas concentrações. É usado o método de dopagem como técnica de modificação. Os átomos adicionados substituem átomos do elemento ao qual é constituído o semiconductor (DA SILVA, 2005).

Quando essa dopagem é feita com elementos com elétrons a mais que na camada de valência, são chamados de semicondutores do tipo n (*negative*). Neles, os elétrons podem ser facilmente levados a estado que permitem o transporte de carga, eles são facilmente ionizados e promovidos para a banda de condução, ou seja, um material com características de doador de elétrons. Já a dopagem com elementos deficientes em elétrons, nesse caso do tipo p (*positive*), ocorre a introdução de átomos com um elétron de valência a menos, permitindo assim que o semiconductor se comporte como um aceitador de elétrons, características de um fotocátodo (BACCARO; GUTZ, 2018; FINKLEA, 1989).

Um semiconductor do tipo n é comumente usado como um fotoanodo, já que esses são doadores de elétrons e ficam deficientes de carga, sendo assim, neles ocorrem as reações de oxidação na interface semiconductor/eletrolito. Diferentemente, no fotocátodo,

normalmente um semicondutor do tipo p, ocorrem as reações de redução das espécies presentes.

A etapa limitante no processo de conversão de energia solar em química é a reação de oxidação que ocorre nos fotoeletrodos que apresenta cinética lenta, diminuindo a eficiência do processo como um todo. Assim, o desafio para obter uma maior eficiência é o desenvolvimento e otimização de fotoanodos e a seleção de semicondutores em que as reações de oxirredução ocorram sem uma fonte externa de energia além da radiação solar (DOS SANTOS *et al.*, 2016).

A despeito da condição promissora das PFCs para aproveitamento da energia solar, o principal obstáculo é sintetizar um material com propriedades fotoeletroquímicas eficientes para que esses dispositivos sejam viáveis comercialmente. Entre os fotoanodos capazes de absorver luz visível, os mais estudados para o emprego em células fotoeletroquímicas são:  $\text{TiO}_2$  (MASUDA; FUJISHIMA; TADA, 2018; SEGER; LU; WANG, 2012),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (CHONG *et al.*, 2014; ZANDI; HAMANN, 2015),  $\text{WO}_3$  (BALANDEH *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2015b) e o  $\text{BiVO}_4$  (ONISHI; FUJISHIMA; TADA, 2018; PILLI; SUMMERS; CHIDAMBARAM, 2015; ZHANG *et al.*, 2015a, 2017).

### 3.3 $\text{BiVO}_4$ como fotoanodo

Para que um material seja usado como um fotoeletrodo viável é necessário observar importantes propriedades como: separação e transporte das cargas fotogeradas, estabilidade química e baixo custo (PARK; MC DONALD; CHOI, 2013). Ademais, é necessário que tenha uma boa absorção de luz visível, e alta eficiência fotocatalítica. Com base nesses requisitos o vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ), um semicondutor do tipo n, foi identificado como um dos materiais fotoanódicos mais promissores (ABDI; BERGLUND, 2017).

O  $\text{BiVO}_4$  foi reportado pela primeira vez em 1998 por Kudo, o material era utilizado como fotocatalizador para evolução do  $\text{O}_2$  (KUDO *et al.*, 1998). Estudos mais recentes sobre o  $\text{BiVO}_4$  concentraram-se na preparação dele como materiais do tipo eletrodo para uso como fotoanodos para células fotoeletroquímicas. Suas aplicações vão de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos (MAO *et al.*, 2016; YIN *et al.*, 2010), clivagem da água e produção de  $\text{H}_2$  (DOS SANTOS *et al.*, 2018; SHI *et al.*, 2014) dentre outros (DO PRADO *et al.*, 2018).

As características de fotocatalizador que são conferidas ao  $\text{BiVO}_4$  estão associadas a sua estrutura cristalina, ele possui três principais formas de cristais: zircônia com sistema tetragonal, a estrutura scheelite com sistema monoclinico e tetragonal. Cada fase é formada de

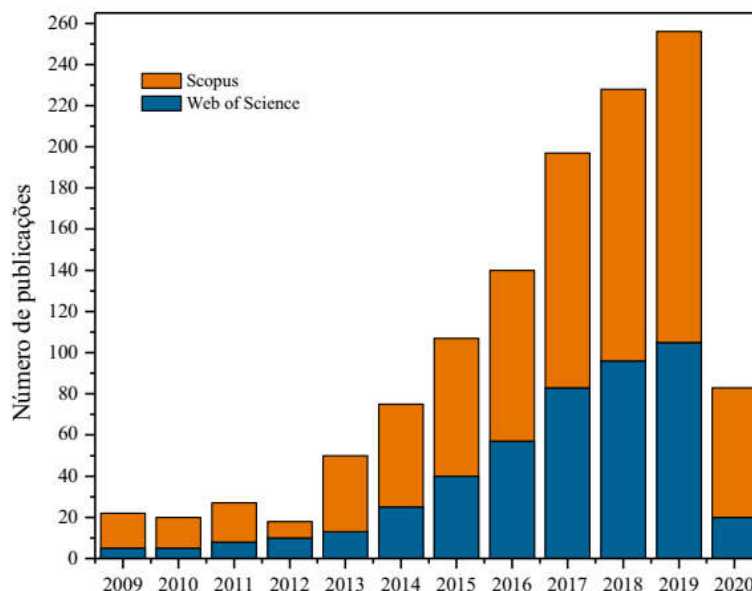
acordo com o tipo de síntese e principalmente pela temperatura de calcinação (TOKUNAGA; KATO; KUDO, 2001). A fase monoclinica do  $\text{BiVO}_4$  é formada entre 400-600° C, com maior área superficial quando calcinado a 500° C (POOKMANEE *et al.*, 2013).

A fase monoclinica é a que apresenta maior interesse, pois ela demonstra melhor atividade fotocatalítica. O  $\text{BiVO}_4$  tetragonal possui um *band gap* de 2,9 eV e possui principalmente uma banda de absorção ultravioleta, enquanto o  $\text{BiVO}_4$  monoclinico com um *band gap* de 2,4 eV possui uma banda de absorção de luz visível além do ultravioleta (KUDO; OMORI; KATO, 1999).

Esse curto *band gap* confere ao  $\text{BiVO}_4$  uma densidade máxima de fotocorrente teórica de 7,5 mA/cm<sup>2</sup>, considerando que todos os fótons com energia maior que isso serão absorvidos, além disso, ele possui vantagens como: amplo aproveitamento do comprimento de onda; resistência a corrosão; não apresenta toxicidade; baixo custo de produção, quando comparado a outros semicondutores (MALATHI *et al.*, 2018).

Essas características patenteadas ao  $\text{BiVO}_4$  explicam o crescimento expressivo das publicações relacionados a ele, nos últimos 10 anos ela superou a marca dos 1200 trabalhos. A Figura 6 mostra esse crescimento nos últimos anos.

**Figura 6: Número de publicações usando o termo " $\text{BiVO}_4$ " e "photo" nas bases de dados Scopus e Web of Science.**



Fonte: PIÑAS, 2020

Apesar dos benefícios do uso do  $\text{BiVO}_4$  evidenciadas anteriormente, ele apresenta algumas limitações que demandam aperfeiçoamento. O grande avanço nos estudos desse

material possibilitou evidenciar essas limitações e aprimorá-las aumentando a eficiência do material.

Uma das limitações do  $\text{BiVO}_4$  é a baixa transferência de cargas e a rápida recombinação dos portadores de cargas ( $e^-/h^+$ ), que são processos que ocorrem durante as fases de ativação de um semicondutor. Após a absorção do fóton pelo semicondutor são gerados os pares de  $e^-/h^+$ , esses pares devem ser transportados pela superfície do material para que não ocorra a recombinação (MALATHI *et al.*, 2018).

A fraca eficiência o processo de separação das cargas fotogeradas é outra limitação associada ao  $\text{BiVO}_4$ . O campo elétrico interno que é promovido pelos pares  $e^-/h^+$  é insuficiente para proporcionar o afastamento e a separação, e assim ocorre a recombinação dos pares novamente (ABDI *et al.*, 2013).

O controle de morfologia é umas das alternativas que vem sendo usado para melhorar as limitações do  $\text{BiVO}_4$ . As reações catalíticas ocorrem na superfície do material, portanto, sua atividade fotocatalítica está intimamente ligada ao tamanho das partículas, sua cristalinidade e a sua morfologia. Quanto maior o tamanho do cristal, maior a taxa de recombinação dos portadores de carga. A preparação de partículas com tamanho pequeno e uniforme é considerada uma questão vital para aumentar o desempenho fotocatalítico dos materiais (ZHANG *et al.*, 2011). Outras técnicas também são utilizadas visando melhoras no material, como a dopagem e o acoplamento de semicondutores (CHENG *et al.*, 2013; KARUNAKARAN; KALAIVANI, 2014; ZHONG; CHOI; GAMELIN, 2011).

Testes com  $\text{BiVO}_4$  foram feitos por LUO *e colaboradores*, (2011) para observar o comportamento do semicondutor frente à dopagem com vários íons metálicos (Mo, W, Ta, Zr, Si, Ti, La, Fe, Sr, Zn e Ag). A partir de um método de deposição organometálico observou-se que os íons  $\text{Mo}^{6+}$  e  $\text{W}^{6+}$  aumentavam a fotocorrente, devido a maior condutividade e uma possível aplicação no comprimento da difusão dos buracos fotogerados. A partir de então a dopagem do  $\text{BiVO}_4$  com o Tungstênio vem sendo amplamente usando pela comunidade científica.

Uma alternativa para reverter às limitações dos materiais reportada em vários trabalhos é a adição de vacâncias de oxigênio. O processo de adição dessas vacâncias não requer a adição de outros elementos, o custo é baixo e a operação é simples. O processo de geração dessas vacâncias, normalmente vem acompanhado de mudanças físico-químicas do material como, por exemplo: alterações no nível de Fermi, ruptura e remodelamento de ligações e distorção da rede (ZHANG *et al.*, 2020). Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X podem ser feitas para avaliar das energias e ligação dos fotoelétrons.

A intensidade de cada pico, característico de cada elemento e ligação, é proporcional à quantidade dos átomos no volume da amostra, permitindo assim, a análise semi-quantitativa (LANDSBERG, 1992).

O  $\text{BiVO}_4$  pode ser acoplado a outros semicondutores de óxido metálico para formar estruturas de heterojunção, a fim de melhorar a separação entre elétrons e orifícios. A injeção rápida de elétrons do BC do  $\text{BiVO}_4$  na BC de outro semicondutor, localizado em um potencial mais positivo, pode separar fisicamente elétrons dos orifícios no BV do  $\text{BiVO}_4$  e reduzir efetivamente sua recombinação (PARK; MC DONALD; CHOI, 2013)

### 3.4 $\text{V}_2\text{O}_5$ como heterojunção

Já foi dito que o  $\text{BiVO}_4$  monoclinico possui dentre suas limitações a baixa eficiência na separação dos pares  $e^-/h^+$ . Porém, quando acoplado a outro semicondutor com correspondentes potenciais de banda, essa limitação pode ser contornada.

Nos semicondutores compostos, uma interface de heterojunção é construída entre os semicondutores. Isso implica que, um campo elétrico de contato é construído nessa interface. Dessa forma, as cargas fotogeradas podem ser transportadas de um semicondutor para outro, e assim, levando a uma separação mais eficiente dos pares  $e^-/h^+$  fotogerados (WEI *et al.*, 2008).

Um óxido de metal amplamente usado como heterojunção é o pentóxido de vanádio. Os principais óxidos de vanádio ocorrem como valência única nos estados de oxidação de  $\text{V}^{2+}$  a  $\text{V}^{5+}$  na forma de VO,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  e por fim  $\text{V}_2\text{O}_5$ . O  $\text{V}_2\text{O}_5$  é um óxido saturado (estado de oxidação mais alto) e, portanto, o mais estável no sistema V-O. Ele possui forma cristalina com uma estrutura celular unitária ortorrômbica (GOODENOUGH, 1971). E de acordo com estudos de UV-vis a energia de *band gap* é de aproximadamente 2,3 eV (SU *et al.*, 2011).

Essa riqueza estrutural e nas propriedades ópticas são a fonte da existência de íons de oxigênio coordenados de maneira diferente, que fornecem um ingrediente importante para o controle das propriedades físicas e químicas da superfície. Devido à sua estrutura em camadas, o  $\text{V}_2\text{O}_5$  é um material promissor para sistemas de armazenamento de energia e possui alta capacidade de armazenamento iônico (BEKE, 2011).

A heterojunção entre esses dois materiais é amplamente usada no meio científico, diversos trabalhos relatam a melhora na eficiência do  $\text{BiVO}_4$  quando acoplado ao  $\text{V}_2\text{O}_5$  (SU *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2014; YAW, 2017). A heterojunção atingiu uma densidade de corrente de  $10,65 \text{ mA/cm}^2$ , para oxidação do sulfito a  $0,5 \text{ V}_{\text{RHE}}$  e uma fotocorrente de  $7,8$

$\text{mA/ cm}^2$  a  $1,23 \text{ V}_{\text{RHE}}$  para oxidação da água, que é maior que a fotocorrente relatada no mesmo potencial para o fotoelétrodo de  $\text{W-BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

### **3.5 Caracterização morfológica**

#### **3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) são notáveis pois revelam informações detalhadas sobre a morfologia e topografia do material, ademais fornece detalhes da micro e nanoestrutura da superfície e a composição do amostra em estudo (REIMER, 1984). Os aparelhos mais modernos permitem um aumento expressivo de mais de 300.000 vezes para grande parte dos materiais sólidos (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Nesta técnica, um feixe de elétrons explora a superfície do material a ser analisado, ponto a ponto. O sinal de imagem gerado é resultado da interação entre a superfície do material e o feixe incidente. Diferentes sinais podem ser emitidos pelo material em estudo, dentre esses sinais os mais utilizados para a obtenção de imagens são as originadas dos elétrons secundários e/ou os elétrons retroespalhados (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007)

#### **3.5.2 Difração de Raio X (DRX)**

A técnica de difratometria de raios-X é uma das principais usada como forma de caracterização de estruturas e microestruturas de materiais cristalinos, ela permite estudar os materiais a níveis atômicos. A técnica é usada em diversos campos de estudo, como na engenharia química, minas e metalúrgica, além da ciência dos materiais.

O difratometria de raios-X fornece informações importantes na caracterização de sólidos cristalinos. Com o auxílio de um banco de dados preexistentes é possível identificar a estrutura de uma amostra. Isso ocorre através da comparação e confirmação da amostra de acordo com a distância entre planos basais característicos. A técnica apresenta vantagens na identificação de amostras, como simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados e a possibilidade de análise de materiais compostos de mais de uma fase, assim como uma análise quantitativa destas fases (SANTOS, 2010).

Diferentes métodos foram desenvolvidos para identificar diferentes fases e quantificá-las, como o método da adição, o método do padrão interno, curvas de calibração e método de Rietveld.

### 3.5.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A espectroscopia de energia dispersa de raios-X é responsável pela microanálise elementar da amostra. Um filamento de tungstênio produz um feixe de elétrons que colide com lentes eletromagnéticas presentes na coluna, esse feixe incide sobre a amostra gerando a emissão de diversos sinais, que posteriormente são coletados por detectores apropriados para a produção do resultado. O feixe de elétrons interage com a amostra e desloca elétrons das camadas mais internas do átomo, ionizando-os, os elétrons ao voltarem para o seu estado mais fundamental emitem raios X característicos (UNICAMP, 2017).

A amostra pode emitir elétrons, produzindo uma imagem de elétrons secundários (secondary electron - SE), os quais fornecem uma imagem da topografia da superfície e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os retroespalhados, por sua vez, fornecem uma imagem característica da variação na composição da amostra. Ocorre também a emissão de raios X característicos, que possibilitam a identificação dos elementos químicos presentes na amostra por meio do detector de dispersão em energia. Os elementos químicos são identificados com base no espectro de EDS obtido, o qual nada mais é do que um gráfico que apresenta picos em determinados valores de energia. Os elementos químicos correspondentes a cada pico são identificados a partir da consulta a uma tabela de energias. Além disso, o equipamento fornece um mapa que mostra como os elementos químicos se distribuem na superfície da região analisada (CALZA *et al.*, 2013).

As análises de EDS são amplamente utilizadas em caracterizações morfológicas de superfícies de particulados, polímeros, avaliação de tamanho de partículas, análise de superfície fraturada e falhas. São análises qualitativa e semiquantitativa de elementos, podem detectar desde urânio ao carbono, com limite de 0,5% em massa, também produz mapeamento químico de superfícies com até sete elementos (UNICAMP, 2017).

### 3.5.4 Reflectância Difusa (DRS)

A espectroscopia de refletância difusa é uma técnica de caracterização morfológica útil para avaliar parâmetros como a absorção óptica dos semicondutores, assim como, relacionar essa absorção com o *band gap* do material.

O experimento consiste na medida da luz refletida de forma difusa por um espectrofotômetro UV-Vis. A luz que é refletida difusamente é aquela que incide na amostra, porém não é inteiramente absorvida, quando refletida os ângulos de reflexão diferem entre si. A radiação eletromagnética interage com o material em estudo, a luz que incide na amostra se



espalha em diferentes direções ao colidir com a superfície da amostra, resultando nos raios difusos, que posteriormente são detectados e medidos (SCHAFER, 2011).

O modelo de Kubelka-Munk é o mais utilizado na interpretação dos dados obtidos, a equação característica desse modelo é a Eq. 4 (KANDIEL *et al.*, 2010):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (4)$$

Onde:  $F(R_{\infty})$  é a refletância da amostra;

$k$  é a constante de absorção;

$s$  é o coeficiente de espalhamento.

A relação entre a absorvância do material e a energia do fóton incidente ( $h\nu$ ) pode ser aproximada pela Eq. 5 que foi proposta por Wood & Tauc.

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

Onde:

$\alpha$  é o coeficiente de absorção;

$E_g$  é a energia de *band gap*;

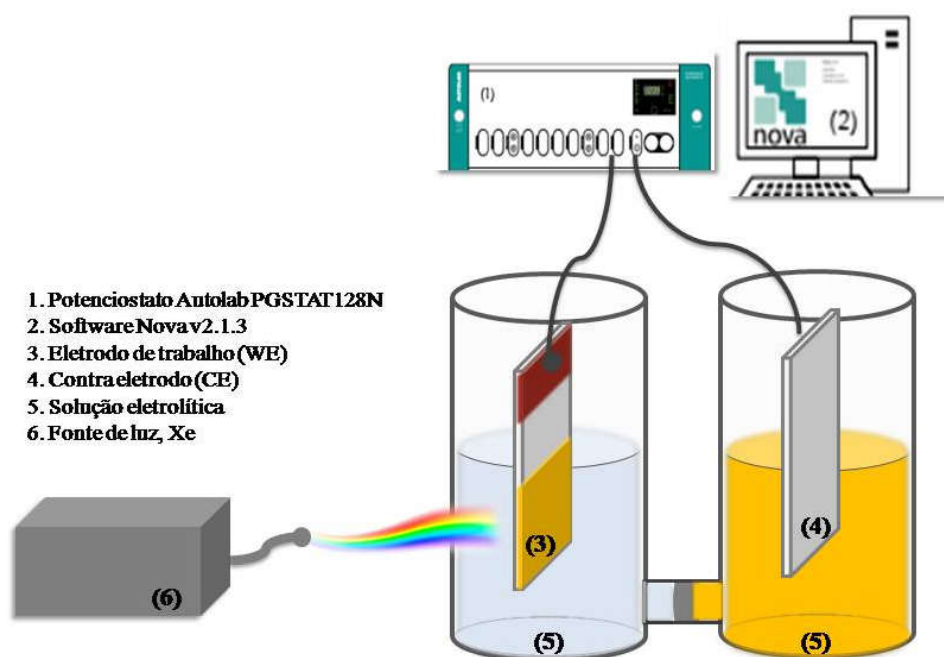
$n$  pode assumir valores de  $\frac{1}{2}$ , 2, e 3 que depende das características de transição do semicondutor.

Com os dados obtidos, a extrapolação dos dados do gráfico de Tauc  $(\alpha h\nu)^n$  *versus* a energia de banda ( $h\nu$ ) fornece a energia de *band gap* do semicondutor no eixo x (HOSSAIN *et al.*, 2017).

### 3.6 Caracterização fotoeletroquímica

Para a caracterização fotoeletroquímica foram realizados teste usando a configuração de uma célula fotoeletroquímica de dois compartimentos, a montagem da célula é mostrada na Figura 7, a célula é composta por um sistema de 2 eletrodos, eletrodo de trabalho (WE- *Work Electrode*) que é o semicondutor estudado e o contra eletrodo (CE- *Counter Electrode*).

Figura 7- Esquema de célula usada nos testes



Fonte: O autor, 2020.

As medidas realizadas em células fotoeletroquímicas de 3 eletrodos (eletrodo de trabalho, contra eletrodo e de referência) fornecem informações sobre o fotoeletrodo (WE), essas medidas são válidas desde que o foco do trabalho seja estudar somente o semicondutor, ou seja, medidas realizada nessa configuração permitem avaliar a eficiência do fotoeletrodo e não a eficiência da célula (HODES, 2012).

O sistema com 2 compartimentos e 2 eletrodos possui características favoráveis a sua utilização que vão além da validação da eficiência da célula completa. O sistema permite que sejam usados diferentes eletrólitos em cada lado da célula, não ficando limitado o uso de um apenas um, o que permite por exemplo utilizar eletrólitos com diferentes pHs, aumentando o viés químico existente na célula (LIANOS, 2011).

Os eletrodos constituintes da célula são: o eletrodo de trabalho (WE) com o semicondutor que será estudado e o contraeletrodo (CE) que será o sítio de ocorrência da reação na outra metade da célula. As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT128N (AUT-85087), acoplado ao Software NOVA v2.1.3 Build 6634 Copyright © 2018, Metrohm Autolab B.V. Utilizou-se, como fonte para excitação dos fotoanodos, uma lâmpada de Xe (Xenolux 300, 100 mW cm<sup>-2</sup>, AM 1,5G), a iluminação ocorre diretamente no WE, conforme ilustrado na Figura 7, em *backside*, ou seja, de costas para o filme, de forma que a luz passasse primeiro pelo FTO (óxido de estanho dopado com

flúor) e depois pelo material. Em relação ao contra-eletródo CE, esse deve ser um material inerte e cineticamente eficiente para não limitar a corrente do circuito. Platina (Pt) e dióxido de rutilo (RuO<sub>2</sub>) são comumente empregados como CE (CHEN; DINH; MILLER, 2013).

### 3.6.1 Voltametria cíclica e linear

Durante as últimas décadas com o crescimento dos métodos analíticos a voltametria cíclica vem se tornando popular entre as técnicas, os resultados obtidos vão de processos redox simples até transferência em bioquímica e química macromolecular. Os dados disponíveis em um voltograma não se limitam a apenas parâmetros termodinâmicos, como o potencial redox, mas fornece informações sobre a cinética das reações que ocorrem nos eletrodos, até de outras reações químicas acopladas e seus intermediários reativos e sua análise cinética (HEINZE, 1984).

Os voltogramas podem ter diversos formatos dependendo dos seguintes fatores: a forma que a energia se distribui nos fótons incidentes; o coeficiente de absorção do semicondutor; a distância de difusão para as lacunas e elétrons fotogerados até atingir a camada de carga espacial; e a taxa de recombinação dos pares elétrons/buraco (BACCARO; GUTZ, 2018).

Uma das aplicabilidades muito explorada na voltametria é a resposta da fotocorrente *versus* o potencial aplicado, para isso é comum usar o modo de voltametria cíclica no potenciostato, o potencial do WE é varrido em relação ao RE com uma taxa de varredura constante que vai de 10-100 mVs<sup>-1</sup> e a corrente que flui entre o WE e o CE é registrada. Medidas sem iluminação artificial são realizadas para obter a corrente escura *versus* o potencial aplicado, os resultados são usados para verificar que a fotocorrente é da fotorresistência da célula. É possível obter o valor da densidade da fotocorrente normalizando os dados registrados pela área de superfície da amostra que está sendo iluminada e exposta ao eletrólito. A faixa de potencial aplicada deve envolver os valores de potenciais de redução e de oxidação das substâncias desejadas. Além disso, potencial aplicado medido em relação ao RE pode ser convertido para a escala RHE, se necessário com esses dados já obtidos. Para isso, basta fazer uso do pH do eletrólito e fazer uso da Equação 6 que relaciona o RHE com pH e o potencial conhecido do RE (SHI *et al.*, 2015).

$$E_{RHE} = (E_{aplicado} + E_{RE}) + (0,059 * pH) \quad (6)$$

### 3.6.2 Cronoamperometria

Quando um semicondutor é desenvolvido ou aprimorado sua estabilidade frente a uma corrente deve ser testada. A cronoamperometria é uma técnica usada para esse fim, nela um potencial fixo é aplicado ao WE e a fotocorrente resultante é monitorada em função do tempo. Plotar a densidade de fotocorrente ( $J$ ) em um potencial fixo aplicado como uma função do tempo ( $t$ ) gerará o gráfico de  $J$  versus  $t$ . A análise desse gráfico é usado para avaliar a estabilidade do semicondutor. Testes são feitos variando de 1 a 24 horas ou até mesmo dias, se a densidade de corrente permanecer constante nesse período ele é considerado estável. Em contrapartida se a densidade de corrente vier a diminuir pode estar ocorrendo algum tipo de corrosão do eletrodo frente ao eletrólito (SHI *et al.*, 2015).

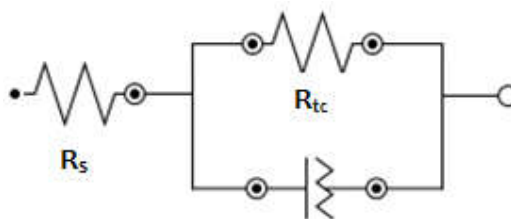
A densidade inicial de fotocorrente do gráfico  $J$  versus  $t$  obtida em um determinado potencial aplicado deve corresponder bem à densidade de fotocorrente mostrada no gráfico  $J$  versus  $V$  com o mesmo potencial. Se as densidades da fotocorrente não corresponderem, a origem da discrepância precisará ser investigada. Como a medida  $J$  versus  $t$  fornece uma oportunidade adicional para confirmar os resultados mostrados no gráfico  $J$  versus  $V$  (GOVINDARAJU *et al.*, 2017).

### 3.6.3 Impedância potencioestática

As reações que ocorrem na interface entre o eletrólito e o semicondutor envolvem pontos como o tipo de interação entre o eletrodo e a solução, a termodinâmica e a cinética de reações que ocorrem no eletrodo, bem como o transporte de carga. O conhecimento desses processos e reações são de suma importância para a melhoria do desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos. A impedância eletroquímica é uma técnica que permite obter uma avaliação completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

A interpretação das medidas de impedância geralmente é feita pela correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente que representa os processos físicos que estão ocorrendo no sistema em investigação, ou por meio de gráficos (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015). O Circuito elétrico equivalente é ilustrado na Figura 8, onde  $R_s$  é a resistência da solução e  $R_{tc}$  é a resistência à transferência de cargas do semicondutor para o eletrólito.

Figura 8- Esquema de circuito equivalente



Fonte: O autor, 2020.

Os dados experimentais fornecem informações para plotar o diagrama de Nyquist, que é dado pela impedância imaginária negativa ( $-Z''$ ) versus a impedância real dos sistemas eletroquímicos ( $Z'$ ), o diagrama é usado para avaliar e quantificar a resistência a transferência das cargas partindo do diâmetro dos semicírculos (PANTEL; CHAUHAN; MUKHOPADHYAY, 2014). Com isso, um menor raio no espectro do diagrama aponta uma menor resistência à transferência de cargas, contrariamente maiores raios indicam uma maior resistência (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

### 3.6.4 Mott-Schottky

As medidas de Mott-Schottky possibilita determinar fatores importantes do semicondutor, como o potencial de *flat band* ( $E_{fb}$ ), esse potencial é definido quando o potencial elétrico de superfície do eletrodo e a do bulk do mesmo se anulam, dessa forma é possível produzir o diagrama de energia do semicondutor. As medidas ainda fornecem informações sobre o tipo de transferência das cargas fotogeradas, ou seja, se o semicondutor é do tipo-n ou do tipo-p dependendo da inclinação positiva ou negativa da curva respectivamente (GAMBOA; SABASTIAN; MATHEW, 1999).

As características citadas acima são obtidas pela análise do gráfico de  $1/C_{SC}^2$  versus o potencial aplicado. A relação de Mott-Schottky envolve a medida de capacitância do espaçamento de cargas, em função do potencial que é aplicado, isso é mostrado na Equação 7 (SHI *et al.*, 2015).

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (7)$$

Onde,  $E$  é o potencial aplicado,  $\epsilon_0$  é a permissividade de um vácuo,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material,  $N_D$  é a densidade de carga livre,  $e$  é a carga eletrônica,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $A$  é a área do eletrodo e  $T$  a temperatura absoluta.

O diagrama de energia é obtido a partir das energias da banda de valência, da banda de condução e do *band gap*. O *Band gap* é fornecido pela análise dos dados de reflectância difusa, os valores de *flatband* ( banda de condução) fornecidos pelo Mott-Schottky e a banda de valência pode ser determinada pela Equação 8 (MOUSAVI; HABIBI-YANGJEH; ABITORABI, 2016).

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g \quad (8)$$

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Síntese dos fotoanodo

O fotoanodo em estudo trata-se do  $\text{BiVO}_4$  dopado com 3% de Tungstênio com heterojunção com o  $\text{V}_2\text{O}_5$ . O W- $\text{BiVO}_4$  foi sintetizado em forma de pó, enquanto o  $\text{V}_2\text{O}_5$  utilizado foi obtido comercialmente da marca Sigma-Aldrich. Em seguida, foram preparadas soluções precursoras com os materiais e depositados em placas de vidro contendo FTO, por técnica de *drop casting*.

#### 4.1.1 Síntese do W- $\text{BiVO}_4$

O preparo do W- $\text{BiVO}_4$  foi feito conforme reportado por Zhang; Chen; Jiao, (2006) a partir da mistura de duas dissoluções: A) dissolução de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Isifar, 99%) em solução 2 M de NaOH (Labsinth, 98%) com 3% em mol  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Isifar, 99%) e; B) dissolução de nitrato de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Neon, 98,79%) em solução 4M de  $\text{HNO}_3$  (Neon, 65%), com 14% em mol do surfactante lauril sulfato de sódio,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ , (Vetec, 90%). Na etapa de preparo da solução B foram utilizadas diferentes quantidades estequiométricas do material na tentativa de aumentar as vacâncias de oxigênio, as proporções estequiométricas de Bi: V utilizadas para cálculos das massas estão na Tabela 1. Posteriormente, as duas dissoluções foram misturadas e agitadas a temperatura ambiente por 30 minutos. Depois da agitação, ajustou-se o pH da solução para 7 utilizando NaOH (2M), e agitou-se por mais 30 minutos. Em seguida, a solução resultante foi centrifugada a 3600 rpm e lavada por três vezes com água deionizada e uma vez com álcool isopropílico. O sobrenadante foi descartado, e o material úmido amarelo obtido foi seco a temperatura ambiente por 24 horas.

O  $\text{V}_2\text{O}_5$  utilizado foi obtido da empresa Sigma-Aldrich, não foi necessário nenhum tratamento antes da utilização.

Tabela 1 - Estequiometria utilizada durante a síntese do material

Amostra	Material	Estequiometria Bi:V na síntese
A	W- $\text{BiVO}_4$	1:1
B	W- $\text{BiVO}_4$	1,5:1
C	W- $\text{BiVO}_4$	2:1
D	W- $\text{BiVO}_4$	3:1

#### 4.1.2 Preparação das placas por *drop casting*

Foram preparadas placas contendo o material puro e a heterojunção entre o W-BiVO<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Além disso, acima da camada de heterojunção formada foi depositada uma camada extra de W-BiVO<sub>4</sub>, pelo mesmo método, a fim de retardar o processo de corrosão do material. O material que obteve o melhor desempenho também foi testado sem a camada extra, para provar a melhora no processo. A espessura da camada extra foi previamente estudada, chegando a resultados promissores com uma camada de 1 mg, sendo dessa forma utilizada nesse estudo.

O semicondutor em estudo foi depositado sob uma placa de vidro contendo um material condutivo, como por exemplo o óxido de estanho dopado com flúor (FTO), ele favorece a transferências das cargas fotogeradas na interface do semicondutor e eletrólito, o FTO exibe vantagens quando comparado a outros substrato, ele possui alta estabilidade térmica, uma característica importante quando se trabalha com altas temperaturas de calcinação dos filmes depositados (GUPTA *et al.*, 2016).

Antes da deposição dos filmes sobre o FTO ele passou por um processo de lavagem. Primeiro em banho ultrassom com água e sabão por 15 minutos, em seguida com acetona e depois etanol. Após o procedimento de limpeza, os substratos foram secos em estufa a 30° C por 24 horas.

A deposição do semicondutor no material condutivo pode ocorrer por diversas técnicas. A técnica de *drop casting* é considerada como o método mais simples. Além disso, ela é de baixo custo e sem perdas do material. Essa técnica consiste basicamente no gotejamento da solução precursora na placa, de forma que haverá evaporação do solvente e fixação do substrato na placa (ESLAMIAN; ZABIHI, 2015).

A quantidade de massa especificada na Tabela 2 foi pesada em *eppendorf* e solubilizada em 400 µL de álcool isopropílico. A camada de 1 mg de W-BiVO<sub>4</sub> puro foi pesada separadamente e solubilizada em 100 µL de álcool. Logo em seguida as amostras foram levadas em banho ultrassom por 40 minutos para melhorar a dispersão do material.



Tabela 2- Quantidade de massa pesada para cada tipo de amostra.

Material	Estequiometria Bi:V na síntese	Massa utilizada na deposição no FTO (mg)
W-BiVO <sub>4</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (A)	1:1	2/2
W-BiVO <sub>4</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5:1	2/2
W-BiVO <sub>4</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2:1	2/2
W-BiVO <sub>4</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3:1	2/2
W-BiVO <sub>4</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / W-BiVO <sub>4</sub>	1:1	2/2/1
W-BiVO <sub>4</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / W-BiVO <sub>4</sub>	1,5:1	2/2/1
W-BiVO <sub>4</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / W-BiVO <sub>4</sub>	2:1	2/2/1
W-BiVO <sub>4</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / W-BiVO <sub>4</sub>	3:1	2/2/1

Utilizando o método *drop-casting* o material foi depositado em placas de vidro contendo FTO. As soluções eram dispersas no vórtex e depositadas com o auxílio de uma pipeta volumétrica automática em camadas de 25  $\mu\text{L}$  de material em uma área de  $1\text{cm}^2$ , durante o processo a chapa aquecedora foi mantida a uma temperatura de  $55\text{ }^\circ\text{C}$  de forma que cada uma das camadas foi depositada depois que a anterior estivesse seca. Após as camadas com a heterojunção entre W-BiVO<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estiverem totalmente secas a camada extra de W-BiVO<sub>4</sub> puro foi depositado utilizando a mesma metodologia.

Após as soluções serem depositadas, as placas foram colocadas nos cadinhos e levadas a mufla a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas. As amostras foram utilizadas para posteriores testes morfológicos e fotoeletroquímicos.

#### 4.2 Testes morfológicos e fotoeletroquímicos

Os materiais sintetizados foram caracterizados morfolologicamente por difratometria de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia UV-*vis*.

A fim de avaliar a capacidade fotoeletroquímica, separação e transferência de cargas, os fotoeletrodos produzidos foram testados por voltametria cíclica e linear, cronoamperometria, medidas de impedância eletroquímica e teste de Mott-Schottky.

Uma fita de cobre foi colocada nas placas em estudo para melhorar o contato metálico durante as medidas. Os testes foram realizados com potenciostato AUTOLAB PGSTAT 128 N, acoplado ao Software NOVA® 2.0.1 copyright 2016, Metrohm Autolab B. Uma lâmpada de Xe, que simula o espectro da luz solar, ( $100\text{ mW cm}^2$ ,  $\lambda >$

400 nm), foi usada como fonte de radiação para excitação dos fotoanodos. Medidas serão feitas na configuração de dois eletrodos, como mostrado na Figura 9, para isso, o eletrodo de platina foi utilizado para a outra metade de reação da célula. Eletrodo de Ag/AgCl (3,0 M KCl) será empregado como referência para realização das medidas que necessitam que três eletrodos. Os testes foram realizados em soluções eletrolíticas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,5 M para o lado da célula que contém o fotoanodo de estudo, e  $\text{FeSO}_4/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em meio ácido pra o lado do eletrodo de platina.

**Figura 9- Configuração da célula fotoeletroquímicas utilizada, sistema de dois compartimentos separados por uma membrana semipermeável.**



#### **4.2.1 - Voltametria linear**

O teste de voltametria linear foi realizado a uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , no intervalo de potencial de 1 a 0 V. Os testes foram feitos no escuro e com a luz incidindo no filme *backside*.

#### **4.2.2 - Cronoamperometria**

As medidas de cronoamperometria foram sucedidas no escuro e sob incidência de luz, em intervalos intercalados. O tempo total de teste foi de 600 segundos, começando o teste com a luz apagada. A cronoamperometria também é usada para avaliar a estabilidade do fotoanodo no teste feito com um tempo de 3600 segundos (1 hora) e a recombinação de cargas. O potencial aplicado nos testes foi de 0 (zero) V.

#### **4.2.3 Impedância potenciostática**

O teste de impedância potenciostática foi executado na presença e na ausência de luz. O potencial aplicado foi de 0 V.

#### **4.2.4 - Mott-Schottky**

As medidas de Mott-Schottky foram realizadas apenas para os materiais puros a fim de determinar o potencial de *flatband* das amostras e permitir a construção do diagrama de energia. O teste de Mott-Schottky foi feito na frequência de 1 (um) Hz em um sistema de 1 compartimento em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,5 M.



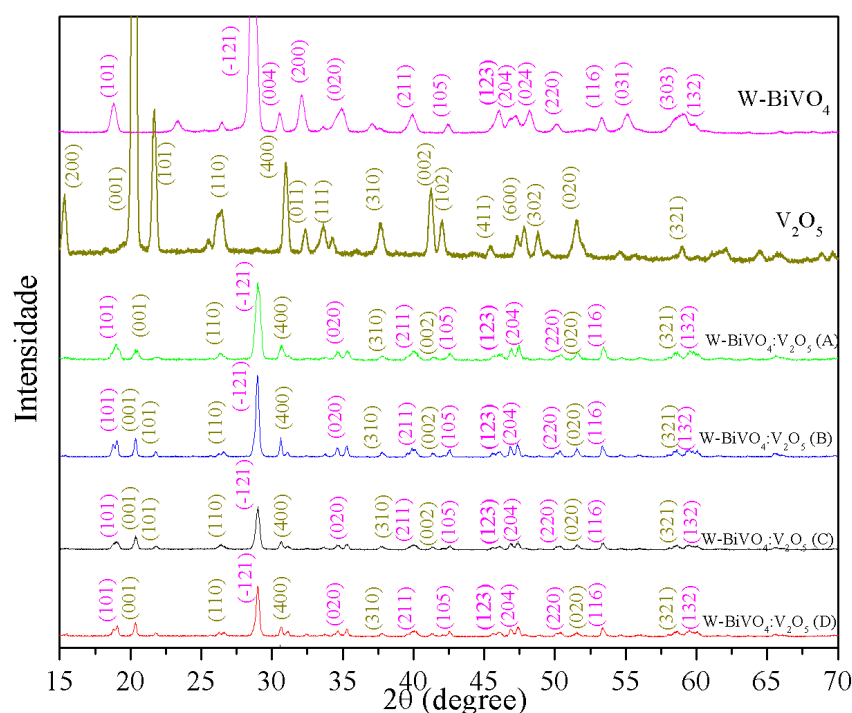
## 5 RESULTADOS

### 5.1 W-BiVO<sub>4</sub> com diferentes proporções e heterojunção com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### 5.1.1 Difratometria de Raio X (DRX)

A análise qualitativa do material foi realizada por DRX, essa caracterização identifica as fases cristalinas presentes nos filmes. A Figura 10 mostra o difratograma dos materiais sintetizados.

Figura 10- Padrão de Raio X para os materiais puros e as heterojunções.

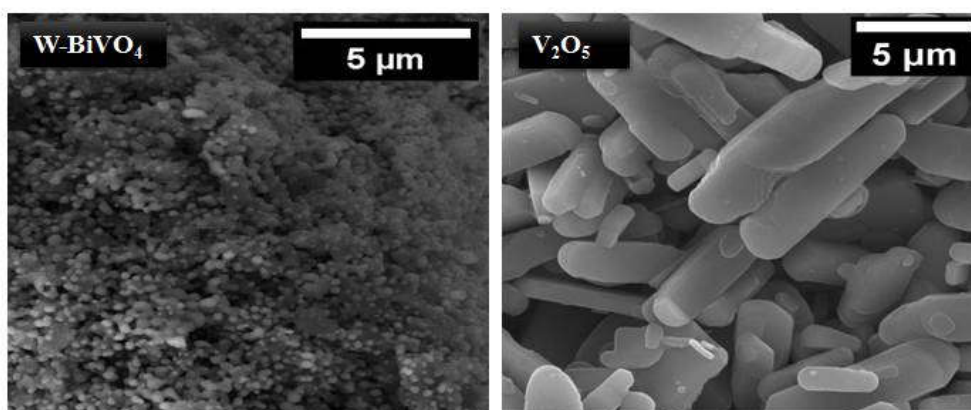


As análises dos materiais puros e dos materiais em diferentes proporções foram realizadas pelo software *Search Match*. A fase monoclinica do W-BiVO<sub>4</sub> era a fase de interesse, pois é a fase que apresenta melhor atividade fotocatalítica, sua formação se dá em uma temperatura de calcinação em torno de 500 °C (TOKUNAGA; KATO; KUDO, 2001). As amostras dos materiais puros mostraram a formação das fases esperadas, W-BiVO<sub>4</sub> formada na sua fase monoclinica, indexada como JCPDS N°. 14-688 e o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formado na fase ortorrômbica e indexado como JCPDS N°. 1-359. Para as heterojunções, todas as amostras, nas suas diferentes proporções estequiométricas, apresentaram as mesmas fases, a monoclinica para o W-BiVO<sub>4</sub> (JCPDS N°. 14-688) e a ortorrômbica para o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS N°. 1-359).

### 5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

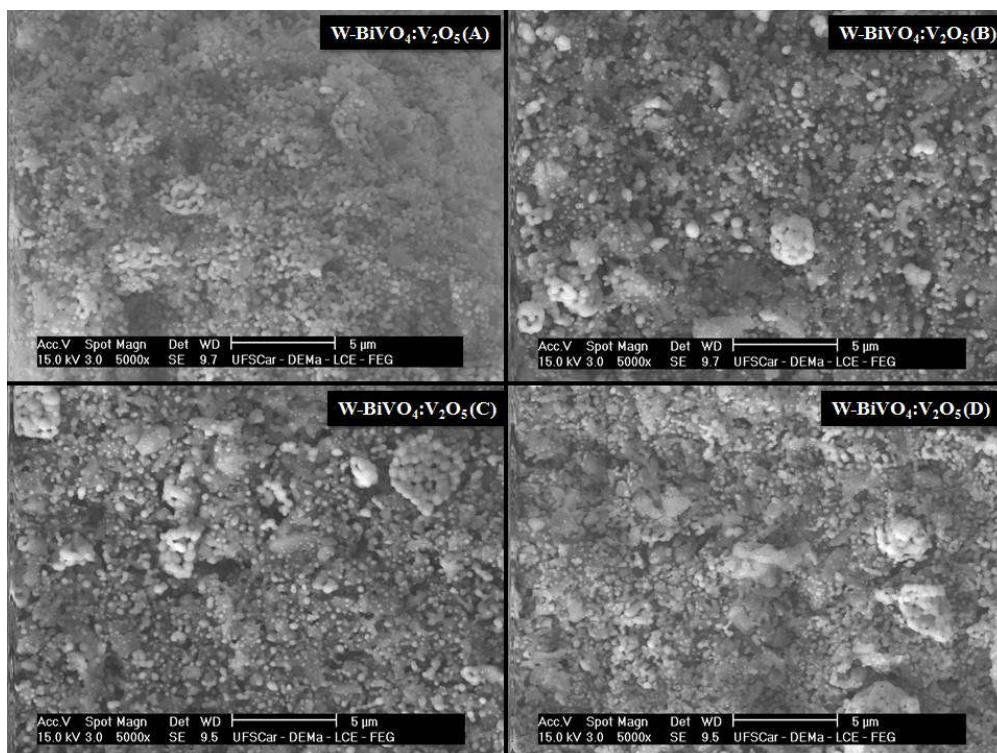
A caracterização morfológica dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, a Figura 11 mostra a formação dos filmes para o  $V_2O_5$  e para o W-BiVO<sub>4</sub>.

Figura 11- Microscopia eletrônica de varredura; vista superior dos filmes puros.



O  $V_2O_5$  apresenta formato de bastões irregulares e bem definidos, já o W-BiVO<sub>4</sub> possui uma estrutura porosa, formada de esferas irregulares de tamanhos menores do que os observados para o  $V_2O_5$ , essas esferas tendem a agregar e formar aglomerados que se distribuem por toda a superfície do material. Zhang; Chen; Jiao, (2006) descrevem em seu trabalho, cuja metodologia de síntese é a mesma empregada neste estudo, que esse formato pode ser atribuído a forma de deposição por *drop casting* nas placas de FTO. A morfologia da heterojunção entre esses dois materiais é mostrada na Figura 12.

Figura 12- Microscopia eletrônica de varredura para as heterojunções entre W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



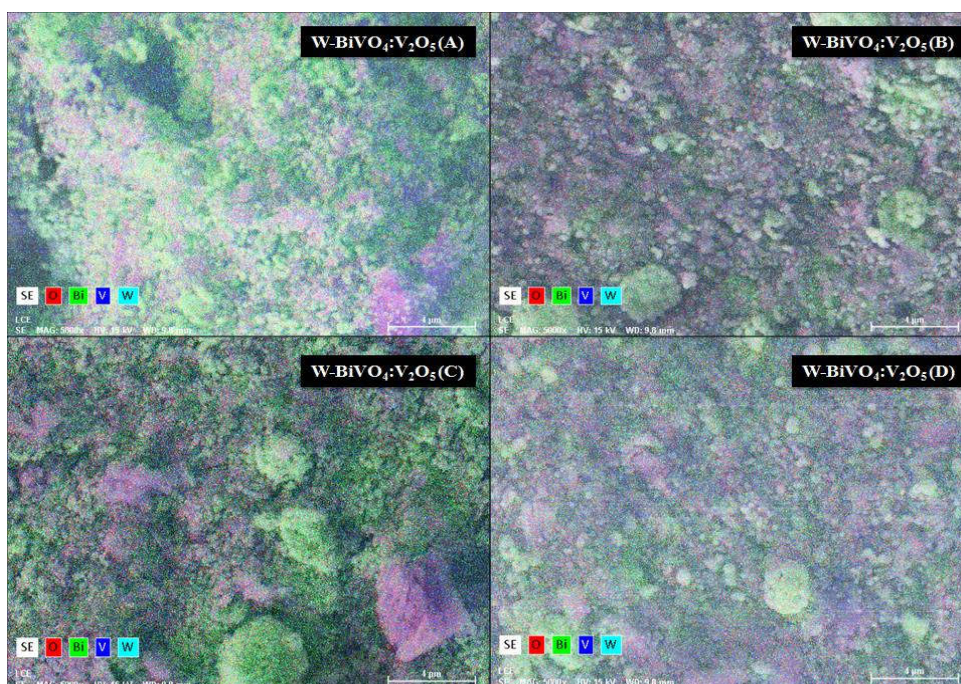
A Figura mostra a heterojunção entre as diferentes proporções de síntese do W-BiVO<sub>4</sub> com o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, todas as amostras apresentaram a o mesmo padrão de estrutura, onde os as esferas do W-BiVO<sub>4</sub> estão dispersas nos bastões do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os filmes tiveram uma tendência maior a aglomerar quanto maior a proporção de síntese do filme W-BiVO<sub>4</sub> conferindo um filme uma rugosidade maior.

### 5.1.3 Espectroscopia de energia dispersa (EDS)

Com base nos mapas composicionais mostrados na Figura 13 a presença dos elementos químicos na amostra podem ser confirmado, inclusive confirmar a presença do tungstênio adicionado como dopante.



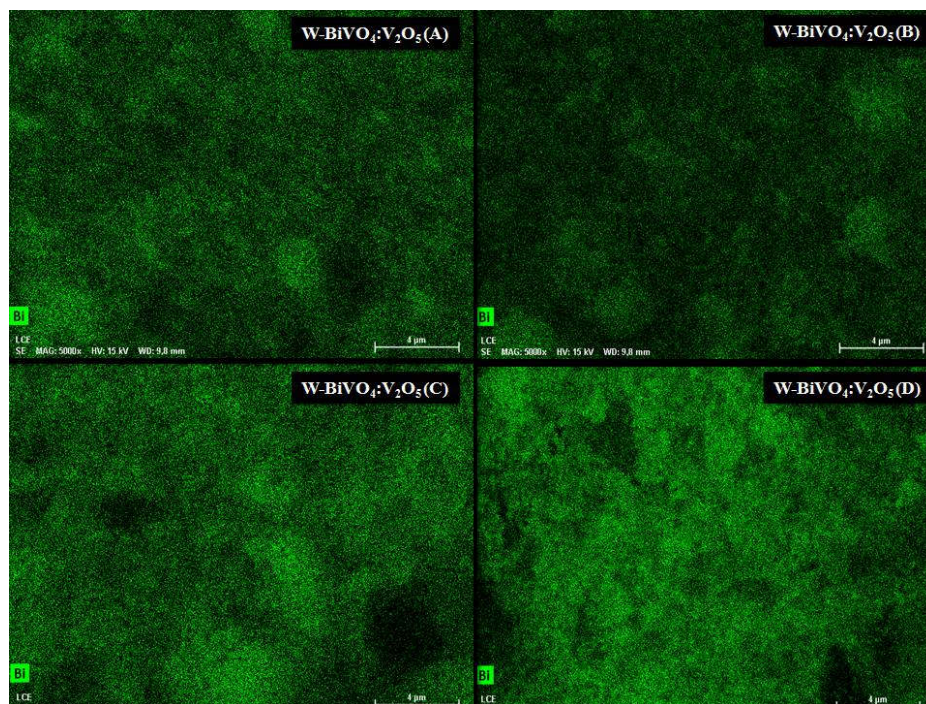
Figura 13- Mapa composicional para as heterojunções.



A presença do tungstênio, assim como todos os outros elementos (W: tungstênio; Bi: Bismuto; V: Vanádio; O: Oxigênio) é confirmada pelo mapa composicional de todas as amostras analisadas. A análise de EDS é uma técnica qualitativa, que permita analisar somente a presença do elemento e não sua porcentagem em massa. Além disso, a análise do mapa composicional permite analisar a distribuição do filme sob o FTO, os elementos se distribuíram de forma dispersa no filme. O MEV mostrou que com o aumento da proporção de síntese do filme de W-BiVO<sub>4</sub> a tendência a formar aglomerados também aumentou, isso é confirmado no EDS, onde é possível notar a formação desses aglomerados, principalmente de Bismuto, que se encontra em maior quantidade nas amostras. O mapa composicional do bismuto nas amostras é mostrado na Figura 14 e mostra a tendência a maior presença de bismuto nelas.



Figura 14- Mapa composicional do Bismuto nas amostras



#### 5.1.4 Reflectância difusa

A espectroscopia de reflectância difusa revela o comportamento óptico dos filmes, ela inspeciona as transições eletrônicas que ocorrem entre a banda de condução e a banda de valência, ou seja, ela é capaz de estimar o *band gap* do semiconductor. Os gráficos de Wood Tauc ( $(\alpha h\nu)^2$ ) *versus* comprimento de onda (eV) mostrados nas Figuras 15 e 16 fornece os dados de *band gap* para os semicondutores puros e as heterojunções respectivamente, isso é feito pela interpolação dos dados no eixo x.

Figura 15- Gráfico de Wood-Tauc para W-BiVO<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com interpolação o eixo x.

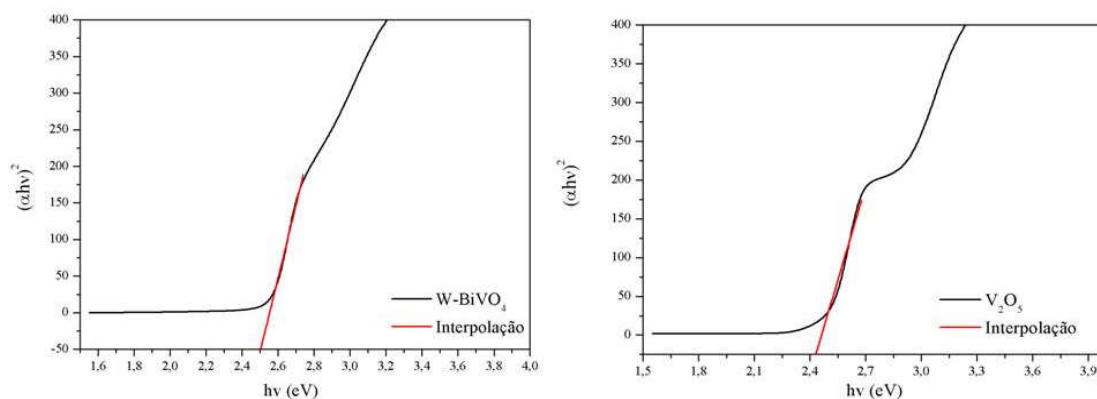
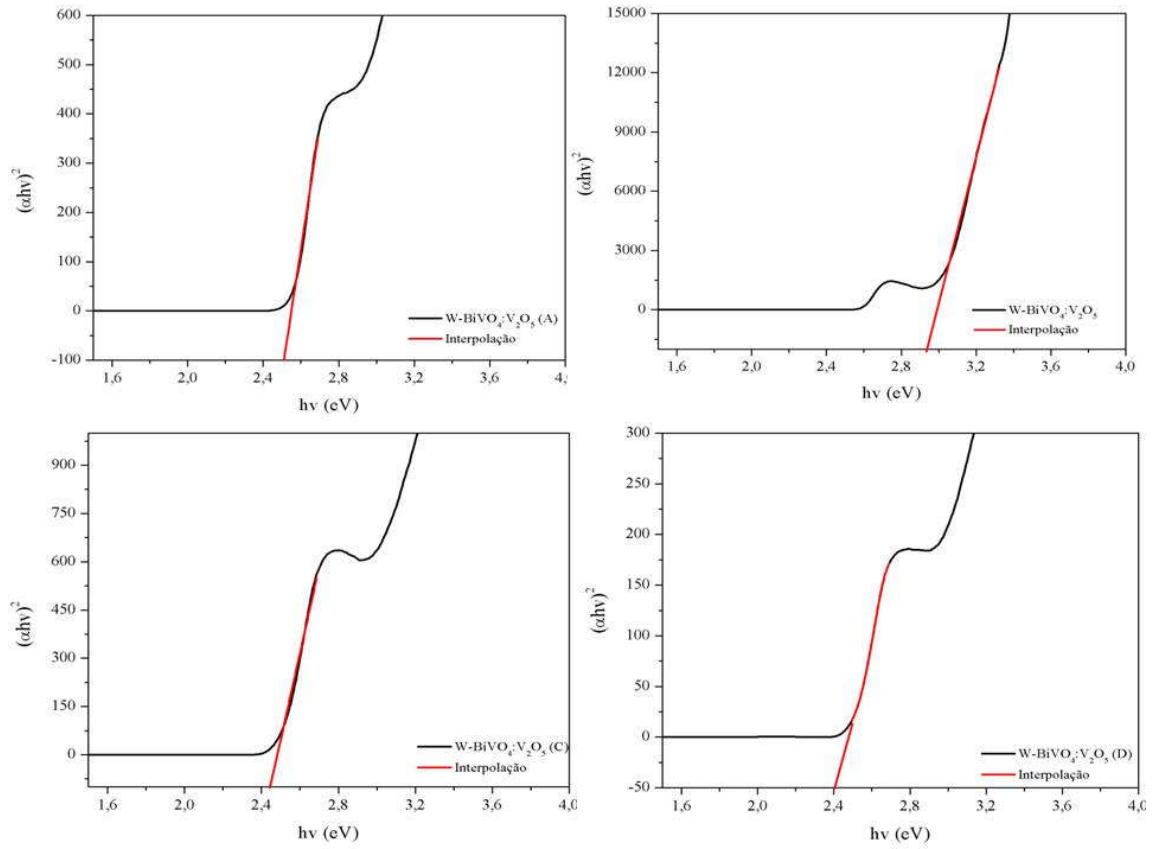


Figura 16- Gráfico de Wood-Tauc para as heterojunções com interpolação o eixo x.



Os dados observados para as energias de *band gap* estão dispostos na Tabela 3 para melhor visualização.

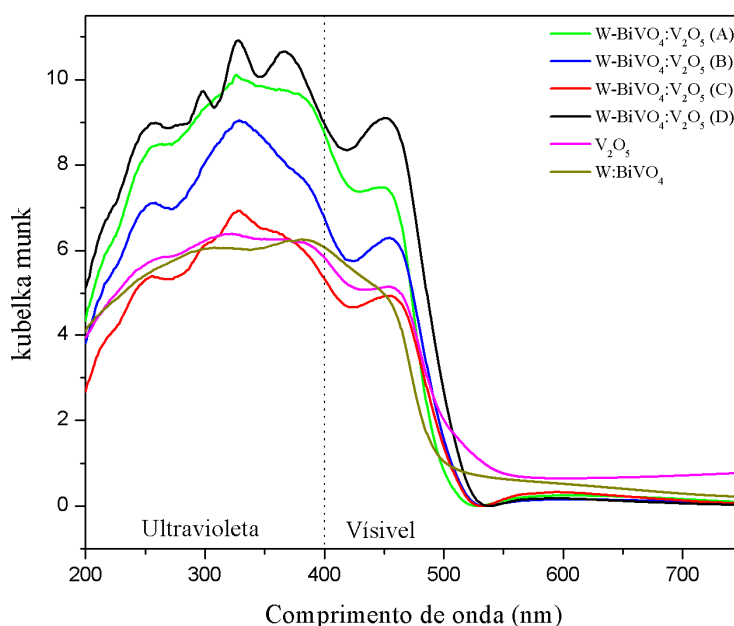
Tabela 3- Energias de *band gap* para as amostras.

Amostra	Energia de <i>Band gap</i>
$V_2O_5$	2,42 eV
W-BiVO <sub>4</sub>	2,50 eV
W-BiVO <sub>4</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (A)	2,50 eV
W-BiVO <sub>4</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (B)	2,85 eV
W-BiVO <sub>4</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (C)	2,43 eV
W-BiVO <sub>4</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (D)	2,41 eV

Como já foi prevista pela análise do DRX, a fase encontrada na amostra foi a monoclinica do W-BiVO<sub>4</sub>, as amostras apresentaram valores de *band gap* dentro da faixa

proposta por MASCARO *et al.*, (2014), cujo trabalho utiliza das mesmas condições de deposição desse trabalho, já para o  $V_2O_5$  o valor encontrado foi de aproximadamente 2,42 eV, conforme mostrado na literatura (CHAN; PUNG; SREEKANTAN, 2014). O  $V_2O_5$  quando utilizado como fotoanodo, tende a melhorar a absorção de luz da heterojunção, devido ao seu menor valor de *band gap*, quando comparado ao  $W-BiVO_4$  puro. O valor estimado do *band gap* para as heterojunções variam entre valores próximos dos materiais puros. As amostras C e D chamam atenção pelos valores baixos de *band gap* 2,43 eV e 2,41 eV respectivamente, o que pode ser interessante para um estudo mais aprofundado. Segundo ZHANG *et al.*, (2020), o aumento das vacâncias de oxigênio, consequência da mudança da proporção estequiométrica na síntese do  $W-BiVO_4$ , torna o *band gap* mais estreito, de modo que o material terá uma faixa mais ampla de absorção de luz. O gráfico de Kubelka munk *versus* comprimento de onda mostrado na Figura 17 exibe esse comportamento óptico dos filmes.

**Figura 17- Espectros UV-Vis para materiais puros e heterojunções.**

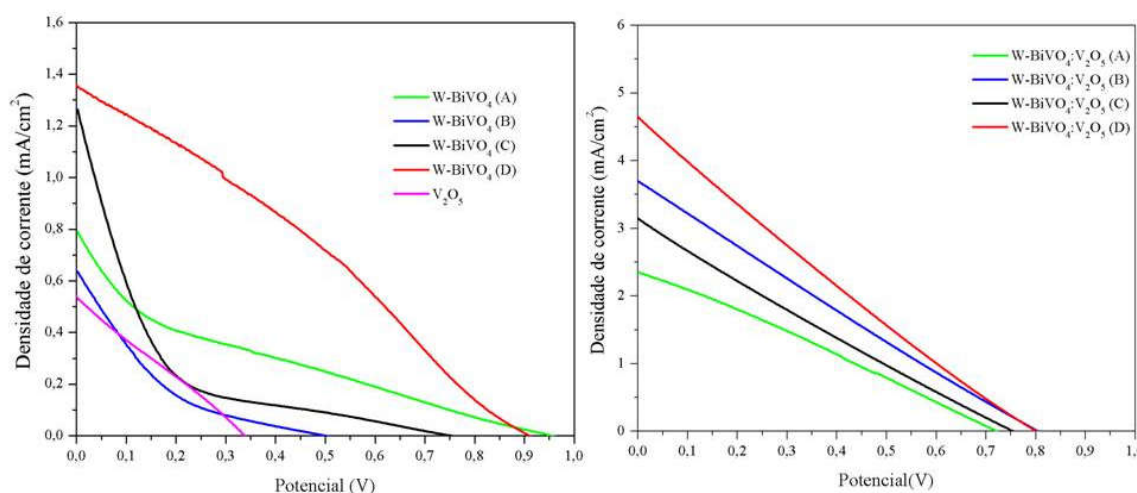


Pode-se observar que as bordas de absorção tanto para os materiais puros quanto para as heterojunções se estendem do espectro ultravioleta ao visível, sendo dessa forma atrativos para aplicação em processos fotoeletroquímicos. O  $W-BiVO_4$  puro amplia seu espectro de absorção até aproximadamente 520 nm, após a heterojunção com o  $V_2O_5$  alguns materiais expandiram seus espectros, em destaque a heterojunção D que absorve até aproximadamente 550 nm.

### 5.1.5 Voltametria Linear

Foram realizados testes de voltametria linear na configuração de 2 eletrodos em um sistema de 2 compartimentos. Os ensaios foram realizados na ausência e na presença de luz, como a fotocorrente na ausência de luz apresentou valores insignificantes, muito próximos de zero, foram ocultados para análise dos dados. A luz foi incidida no material de costas (*backside*), ou seja, de frente para o FTO, os elétrons são formados no *bulk* do filme e percorrem o caminho até o FTO para em seguida irem para o catodo, quando o filme é irradiado de costas os elétrons formados não precisam percorrer todo o filme até o FTO, que é o material condutor, por isso quando irradiado em *backside* o caminho é mais curto até o circuito externo (OLIVEIRA *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2015a). Com o intuito de avaliar a fotoatividade e o desempenho dos eletrodos foram plotadas as curvas de densidade de corrente *versus* potencial aplicado, elas são mostradas na Figura 18 para os materiais puros e as heterojunções.

**Figura 18- Curvas de densidade de corrente versus o potencial aplicado (a) W-BiVO<sub>4</sub> puro em diferentes proporções de síntese e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro. (b) heterojunções entre as diferentes proporções de síntese do W-BiVO<sub>4</sub> e o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.**

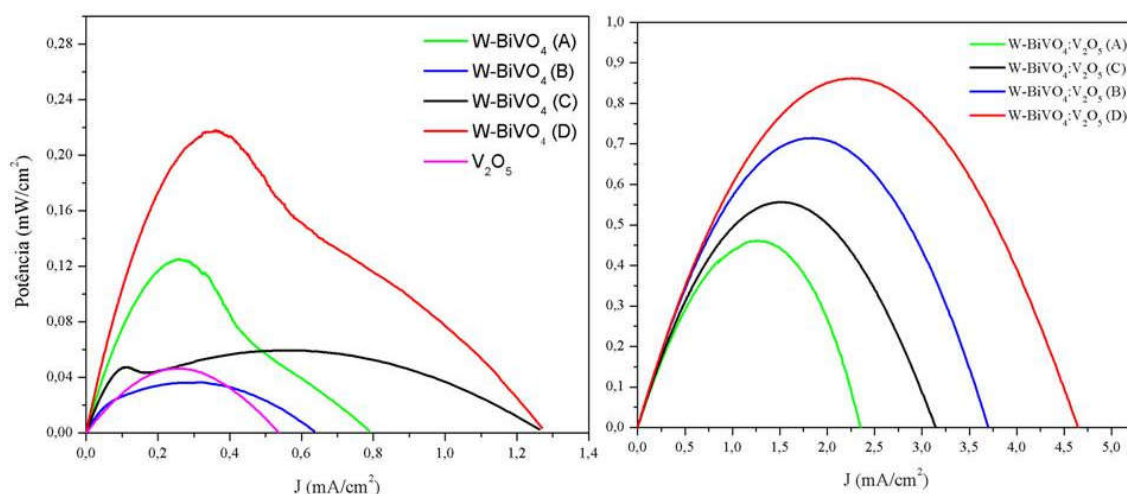


Os resultados obtidos mostram que os materiais puros que apresentam uma melhor densidade de corrente foram as amostras C e D em torno de 1,26 mA/cm<sup>2</sup> e 1,31 mA/cm<sup>2</sup> respectivamente, já o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro apresentou densidade de corrente em torno de 0,52 mA/cm<sup>2</sup>. Para a heterojunção a amostra D apresentou a melhor densidade de corrente, em torno de 4,63 mA/cm<sup>2</sup> um valor 2,67 vezes maior que o W-BiVO<sub>4</sub> puro. Já foi reportado por diversos autores que o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quando utilizado como fotoanodo melhora a absorção de luz da heterojunção (OLIVEIRA *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2015a), além disso o aumento nas

vacâncias de oxigênio contribuiu para essa melhora, isso foi mostrado no teste de reflectância (Figura 17). A separação das cargas também é um aspecto que contribui para a melhora na densidade de corrente. O  $V_2O_5$  é um excelente transportador de cargas, isso influencia no transporte de buracos ao longo dos eletrodos, melhorando a separação das cargas, isso explica a melhora nos resultados.

A potência é um parâmetro que também é usado para avaliar a eficiência do semiconductor, na Figura 19 é possível observar que a heterojunção possui uma potência maior comparada aos materiais puros de todas as proporções, com destaque a heterojunção D com potência de  $0,82 \text{ mW/cm}^2$  maior valor reportado entre as amostras.

**Figura 19- Gráfico de potência (a) W-BiVO<sub>4</sub> puro em diferentes proporções de síntese e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro. (b) heterojunções entre as diferentes proporções de síntese do W-BiVO<sub>4</sub> e o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.**



Os parâmetros fotovoltaicos, como densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), potência e a eficiência de conversão de eletricidade das fotocélulas são resumidos na Tabela 4.

**Tabela 4 - Valores de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), voltagem de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), Fator de preenchimento (FF), Potência e Eficiência as amostras em estudo.**

<b>Amostra</b>	<b><math>J_{sc}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>V_{oc}</math> (V)</b>	<b>Potência (mW/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Fator de preenchimento</b>	<b>Eficiência (%)</b>
<b>W-BiVO<sub>4</sub> (A)</b>	0,79	0,95	0,124	0,17	0,12
<b>W-BiVO<sub>4</sub> (B)</b>	0,64	0,50	0,036	0,11	0,04
<b>W-BiVO<sub>4</sub> (C)</b>	1,26	0,75	0,059	0,06	0,06
<b>W-BiVO<sub>4</sub> (D)</b>	1,31	0,89	0,239	0,21	0,14
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,52	0,38	0,044	0,22	0,04
<b>W-BiVO<sub>4</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (A)</b>	2,38	0,72	0,46	0,27	0,46
<b>W-BiVO<sub>4</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (B)</b>	3,74	0,81	0,55	0,18	0,55
<b>W-BiVO<sub>4</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (C)</b>	3,10	0,75	0,71	0,30	0,72
<b>W-BiVO<sub>4</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (D)</b>	4,63	0,80	0,82	0,22	0,81

O fator de preenchimento (FF) quantifica a qualidade de um dispositivo que converte energia solar em eletricidade, ou seja, quanto mais próximo de 1 o FF maior a qualidade da célula, fatores como resistência iônica e a transferência de carga podem afetar desfavoravelmente o FF, uma distância grande entre o fotoanodo e o fotocátodo também impactam nesse valor (LIANOS, 2011). Para Gupta; Mukhopadhyay; Narayan, (2010) um fator que também influencia no FF é a morfologia do material, como, por exemplo, a espessura e uma boa distribuição do material no substrato. O fator de preenchimento pode ser calculado pela Equação 9.

$$FF = \frac{Potência}{J_{sc} * V_{oc}} \quad (9)$$

Os resultados dos cálculos do fator de preenchimento demonstram um melhor desempenho da célula para os materiais em heterojunção do que para os materiais puros. Quanto mais próximos de 1 melhor a qualidade desse dispositivo, esses valores demonstram que o sistema ainda carece de otimização.

A eficiência da célula é calculada levando em consideração também os parâmetros de qualidade, Bergamini e Silvi, (2016) definem como sendo a potência máxima da célula, dividida pela radiação incidente, sendo a potência máxima o ponto no qual o



produto da corrente *versus* tensão também é máximo como mostrada no gráfico da Figura 19. A Equação 10 é usada como auxílio no cálculo da eficiência.

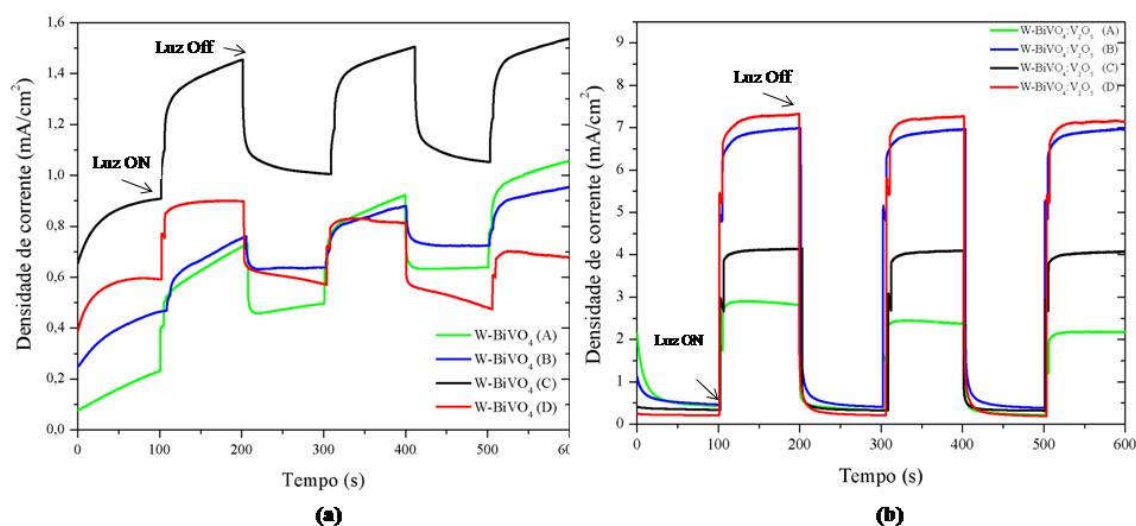
$$\eta (\%) = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{luz}} * 100 \quad (10)$$

A potência da luz ( $P_{luz}$ ) utilizada é  $100 \text{ mW/cm}^2$ . O cálculo da eficiência mostra que quanto mais próximo de 1 o FF melhor a qualidade da célula e assim impactando na eficiência. A fotocélula  $\text{W-BiVO}_4:\text{V}_2\text{O}_5$  (D) apresentou uma eficiência 0,81 % e 5,7 vezes mais eficiente do que a de  $\text{W-BiVO}_4$  (D) puro.

### 5.1.6 Cronoamperometria

Foram realizadas medidas de cronoamperometria das heterojunções e dos materiais puros para entender melhor os processos de recombinação de cargas e o mecanismo de transferência de cargas. Os gráficos de densidade de corrente *versus* tempo são mostrados na Figura 20, o teste inicia-se com a luz apagada e após 100 segundos ocorre a incidência da luz no filme, conforme indicado no gráfico.

**Figura 20-** Cronoamperometria (a)  $\text{W-BiVO}_4$  puro em diferentes proporções de síntese e  $\text{V}_2\text{O}_5$  puro. (b) heterojunções entre as diferentes proporções de síntese do  $\text{W-BiVO}_4$  e o  $\text{V}_2\text{O}_5$

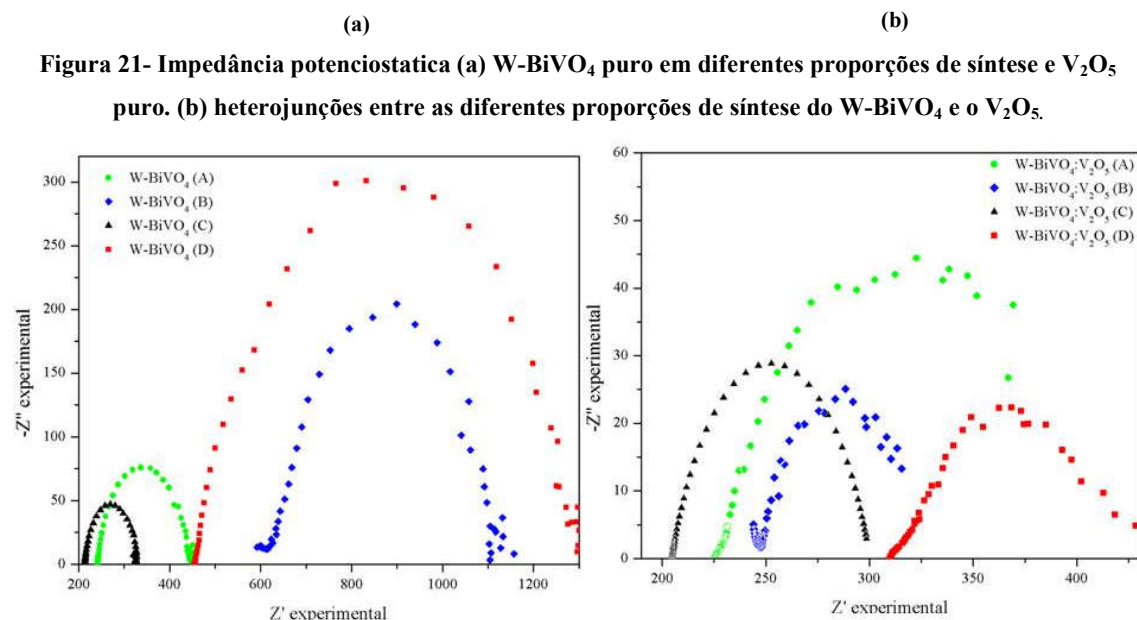


Para todos os filmes, sem a incidência de luz, a densidade de corrente era próxima de 0, isso indica que o fluxo de elétrons no filme é quase inexistente. Após a incidência da luz, a densidade de corrente aumenta instantaneamente comprovando a fotoatividade dos filmes.

Para as heterojunções (Figura 20 (b)), quando a luz foi ligada, a fotocorrente se manteve constante ao longo do tempo, mostrando que a eficiência no transporte das cargas fotogeradas supriu a deficiência na recombinação das mesmas. Quando a luz foi desligada a corrente caiu novamente a valores próximos de 0 V, indicando que a fotocélula só funciona sob iluminação e sem aplicação de polarização.

### 5.1.7 Impedância potenciostática

A fim de caracterizar os filmes quanto às propriedades elétricas, foi realizado o teste de impedância eletroquímica, que fornece informações importantes como a capacidade de transferência de cargas do material. Dados obtidos entre o intervalo de frequência 100 mHz–10 kHz estão mostrados no Diagrama de Nyquist na Figura 21.



O perfil semicircular do diagrama define o processo de transferência de cargas, o diâmetro do semicírculo quantifica a resistência a transferência de cargas na interface do semiconductor/eletrólito. A Tabela 5 mostra os valores da resistência de cada amostra.



**Tabela 5- Valores de resistência a transferência de carga extraídos do gráfico de Nyquist e densidade de corrente extraídos da voltametria.**

<b>Amostra</b>	<b>R<sub>tc</sub> (Ω)</b>	<b>Densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>W-BiVO<sub>4</sub> (A)</b>	216 Ω	0,79
<b>W-BiVO<sub>4</sub> (B)</b>	515 Ω	0,64
<b>W-BiVO<sub>4</sub> (C)</b>	114 Ω	1,26
<b>W-BiVO<sub>4</sub> (D)</b>	710 Ω	1,26
<b>W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (A)</b>	215 Ω	2,38
<b>W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (B)</b>	82,7 Ω	3,74
<b>W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (C)</b>	102 Ω	3,10
<b>W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (D)</b>	75,7 Ω	4,63

Uma das características do W-BiVO<sub>4</sub> reportada por autores como HONG *e colaboradores*, (2011) é a baixa transferência de carga, uma forma de contornar essa limitação é a heterojunção com outros semicondutores, a Tabela 5 mostra que para todas as proporções de síntese do W-BiVO<sub>4</sub> a heterojunção com o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> diminuiu a resistência a transferência de carga superficial. Essa diminuição na resistência a transferências das cargas é de suma importância para o aumento da densidade de corrente, esse aumento é observado para todos os materiais quando comparados puros e em heterojunção.

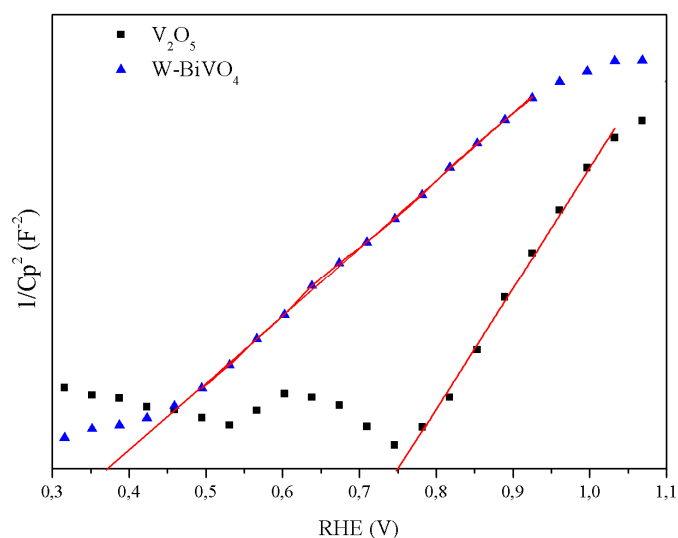
ZHANG *e colaboradores*, (2020) afirmam que um aumento das vacâncias de oxigênio melhoram a condutividade dos semicondutores. Isso é comprovado quando os valores para a amostra W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (A) com uma resistência de 215 Ω e a amostra W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (D) com uma resistência de 75,7 Ω são comparadas, isso porque o aumento nas vacâncias aumenta a concentração dos portadores de carga e acelera seu transporte. Essa diminuição na resistência teve influência na densidade de corrente das heterojunções como já foi mostrado no item 5.1.5.

Assim, esses dados indicam que a combinação entre o W-BiVO<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é essencial para obter um fotoanodo ativo, isso porque as cargas fotogeradas são mais eficientemente separadas nas heterojunções, permitindo que mais buracos fotogerados atinjam a superfície do filme antes de recombinar, produzindo maiores fotocorrentes.

### 5.1.8 Mott Schottky

A fim de investigar sobre as características que possam ter melhorado a fotovoltagem da heterojunção, foram realizados testes de Mott- Scottky. Os dados do inverso do quadrado da capacitância *versus* o potencial aplicado são lineares, essas informações fornecem o potencial de *flatband* e o tipo de condutividade do material. O Gráfico é mostrado na Figura 22 para o W-BiVO<sub>4</sub> (D), que é a proporção que apresentou os melhores resultados, e para o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro.

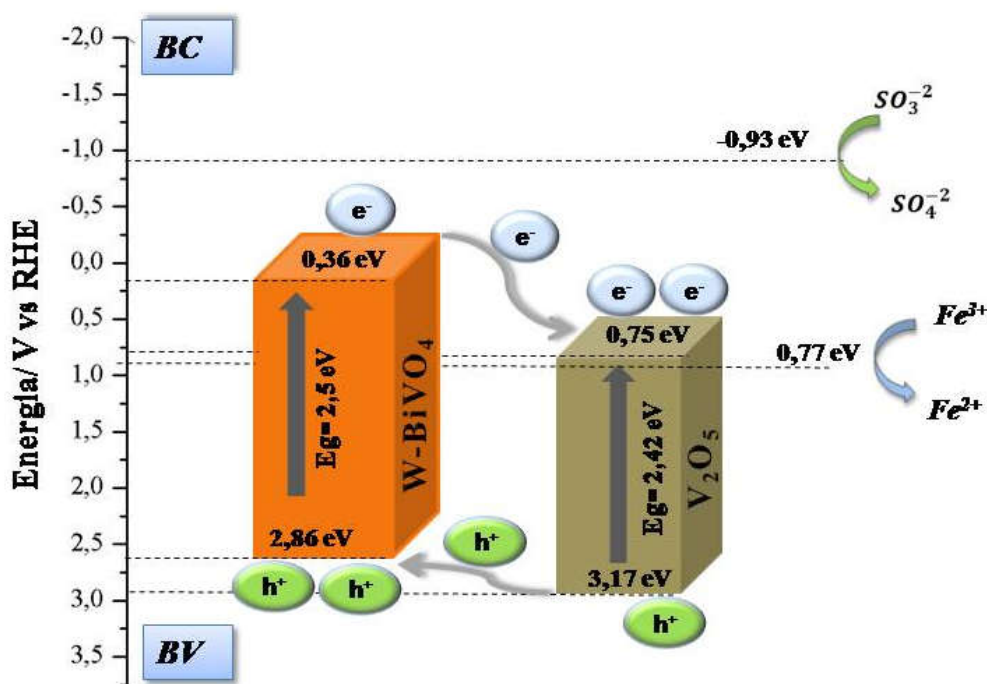
**Figura 22- Mott Scottky para os materiais puros, teste feito em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,5 M em um sistema de um compartimento na ausência de luz e na frequência de 1 Hz.**



De acordo com a equação de Mott-Scottky, curvas com inclinações positivas caracterizam semicondutores do tipo n, ou seja, os semicondutores em estudo podem ser usados como fotoanodos para promover reações de oxidação. De acordo o Gráfico da Figura 22 todos os materiais apresentação uma inclinação positiva, correspondendo a semicondutores do tipo n. Além disso, o gráfico fornece informações sobre as posições das bandas de energia, pela interpolação dos dados no eixo x é possível encontrar a energia de *flatband*, ou seja, a banda de condução do semiconductor, para o W-BiVO<sub>4</sub> esse valor é de 0,36 eV e para o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é 0,75 eV.

O diagrama da Figura 23 mostra a posição das bandas de energia dos semicondutores em estudo, com base na Equação 8 a banda de valência para o W-BiVO<sub>4</sub> e o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é de 2,86 e 3,17 eV respectivamente.

Figura 23- Diagrama de energia dos semicondutores.



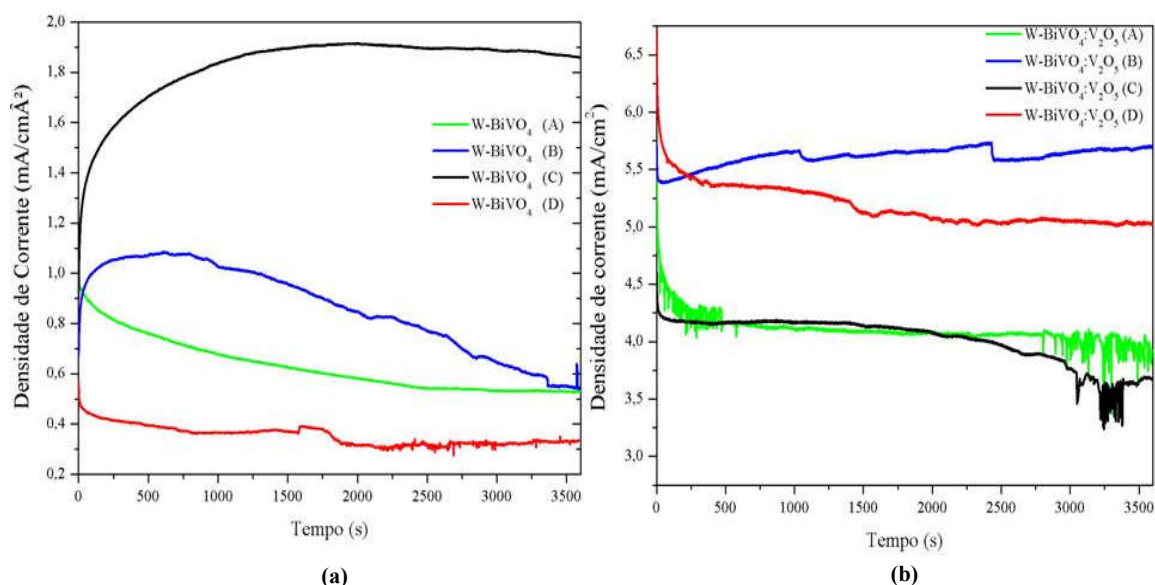
As posições das bandas de valência e de condução são de suma importância, pois, diminuem a resistência a transferência dos elétrons e a separação das cargas e dessa forma aumentam a fotocorrente. O processo em uma PFC se inicia quando o semiconductor é excitado pela radiação no comprimento de onda específico para gerar os pares  $e^-/h^+$ , dessa forma, a banda de condução mais negativa do W-BiVO<sub>4</sub> permite que os elétrons fotogerados migrem da BC do W-BiVO<sub>4</sub> para a BC do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Por outro lado, a banda de Valência do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é mais positiva que a do W-BiVO<sub>4</sub>, sugerindo que os buracos são transferidos da BV do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para a do W-BiVO<sub>4</sub>. Os elétrons presentes na banda de condução do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são coletados pela FTO e são deslocados para a platina onde ocorreram as reações de redução do Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup>, os buracos permanecem na interface semiconductor/ eletrólito para, dessa forma, oxidar a molécula de SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> em SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

O diagrama de energia também mostra que os níveis de energia da BV do W-BiVO<sub>4</sub> e do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são mais positivos do que o potencial redox do SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, isso indica que termodinamicamente os buracos fotogerados podem oxidar o sulfito a sulfato. Além disso, os níveis de energia da BC do W-BiVO<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são mais negativos do que o potencial redox do Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, mostrando que os elétrons tem energia suficiente para reduzir os íons férrico a ferroso.

### 5.1.9 Estabilidade

Para analisar a estabilidade do sistema foi realizado o teste de cronoamperometria por um período de 3600 segundos, em potencial de 0 V, sob iluminação constante de luz de Xe ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ). Os resultados são mostrados no gráfico da Figura 24 (a) para os materiais puros e para as heterojunções na Figura 24 (b).

**Figura 24-** Teste de estabilidade por medidas cronoamperométricas para (a) W-BiVO<sub>4</sub> puro em diferentes proporções de síntese e (b) heterojunções entre as diferentes proporções de síntese do W-BiVO<sub>4</sub> e o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Todos os filmes heteroestruturados apresentaram um decréscimo na densidade de corrente inicial, os filmes W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (B) e (C) foram os que tiveram uma porcentagem de decréscimo menor, 5% e 13,3 % respectivamente, o filme (C) no final do teste apresentou instável, devido a variações na densidade, isso pode estar relacionado a perda de material, assim como o filme (A), esse filme teve um taxa de decréscimo de aproximadamente 20%. O filme W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (D) inicialmente possuía o maior densidade de corrente, porém essa densidade teve uma queda de 20% em relação ao valor inicial.

A heterojunção entre W-BiVO<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é extremamente atraente, já foi visto nos testes de voltametria que a separação das cargas fotogeradas é mais eficiente devido a posição das bandas dos dois semicondutores, assim como uma queda na resistência dessas cargas, que também foi influenciado pelo aumento nas vacâncias de oxigênio das maiores proporções dessa heterojunção. Dessa forma, o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> melhora o transporte de orifícios no volume do filme e W-BiVO<sub>4</sub> forma junções líquidas eficientes com o eletrólito de sulfato / sulfato.

Assim, o  $\text{W-BiVO}_4$  no topo do filme deve favorecer a formação dessas junções com o eletrólito. Portanto, adicionamos uma camada extra de  $\text{W-BiVO}_4$  na parte superior do filme  $\text{W-BiVO}_4 / \text{V}_2\text{O}_5$  (D), que foi o que apresentou os melhores resultados nos testes anteriores.

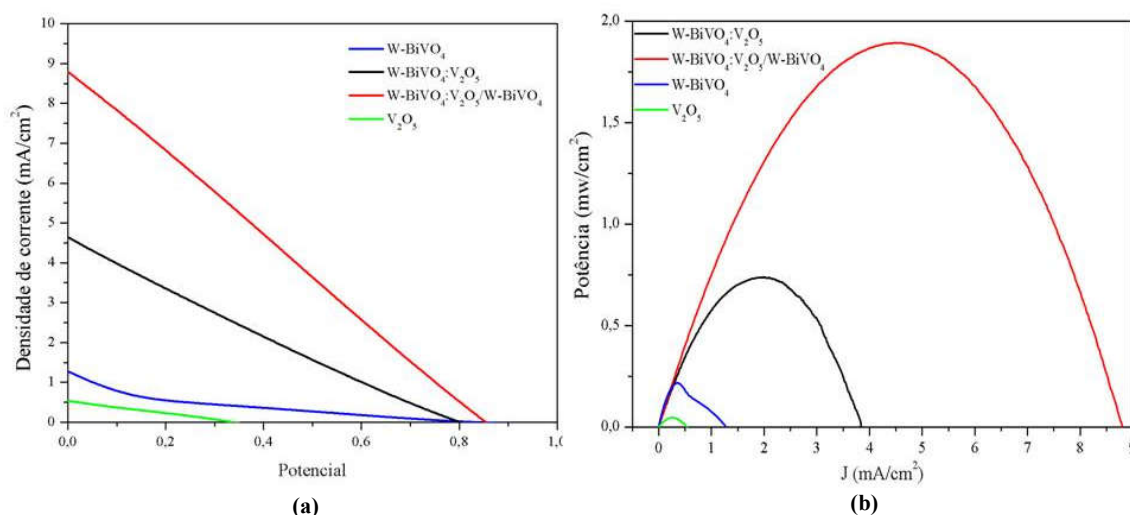
## 5.2 Heterojunção com camada extra de $\text{W-BiVO}_4$

Os dados mostram que a proporção que apresentou o melhor desempenho foi o 3:1, dessa forma testes foram feitos para melhorar a fotocorrente do sistema  $\text{W-BiVO}_4:\text{V}_2\text{O}_5$ .

### 5.2.1 Voltametria Linear

Os gráficos da Figura 25 mostram os resultados dos testes de voltametria linear e potencial para os materiais em proporção de síntese 3:1.

**Figura 25 - (a) Curvas de densidade de corrente versus o potencial aplicado para  $\text{W-BiVO}_4$  puro;  $\text{W-BiVO}_4:\text{V}_2\text{O}_5$ ;  $\text{W-BiVO}_4:\text{V}_2\text{O}_5/\text{W-BiVO}_4$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$  puro (b) Gráfico de potência para os mesmos materiais.**



Os parâmetros fotoeletroquímicos, como densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), potência, fator de preenchimento (FF) e a eficiência de conversão de eletricidade das fotocélulas são resumidos na Tabela 6.

**Tabela 6- Valores de corrente de curto circuito (Jsc), voltagem de circuito aberto (Voc), Fator de preenchimento (FF), Potência e Eficiência as amostras em estudo.**

<b>Amostra</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>Potência (mW/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF (-)</b>	<b>Eficiência (%)</b>
<b>W-BiVO<sub>4</sub> (D)</b>	1,31	0,89	0,239	0,21	0,14
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,52	0,38	0,044	0,22	0,04
<b>W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (D)</b>	4,63	0,80	0,82	0,23	0,81
<b>W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/W-BiVO<sub>4</sub> (D)</b>	8,79	0,86	1,89	0,24	1,89

Os dados da Tabela 6 mostram que a fotovoltagem produzida pelo W-BiVO<sub>4</sub> (0,90 V) é maior que a produzida pelo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,38V). Segundo Bard *et al.*, (1980), a fotovoltagem máxima é definida como a diferença entre o nível de Fermi do semicondutor e o potencial redox da espécie eletrolítica presente. Assim, a fotovoltagem teórica esperada para os eletrodos de W-BiVO<sub>4</sub> e o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em solução de sulfato/sulfito seria de 1,26 V e 1,65 V respectivamente. A fotovoltagem obtida usando o fotoeletrodo de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi quase 80% menor que a teórica, isso sugere que os estados de superfície fixam o nível de Fermi do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Diferentemente, o W-BiVO<sub>4</sub> não é tão afetado por esses estados de superfície, acredita-se que o semicondutor forme junções líquidas com o eletrólito. Essas junções líquidas mudam o nível de Fermi, permitindo o arqueamento de bandas, melhorando a separação das cargas e produzindo uma fotovoltagem de 0,90 V e uma densidade de corrente de curto circuito maior.

Por isso uma camada extra de W-BiVO<sub>4</sub> foi adiciona acima da heterojunção formada entre os materiais, para favorecer a formação dessas junções líquidas e melhorar as características do semicondutor. Dessa forma, a heterojunção entre os materiais com a camada extra leva a um aumento no Jsc de 4,43 mA/cm<sup>2</sup> para 8,79 mA/cm<sup>2</sup> e um Voc de 0,80 V para 0,86 V.

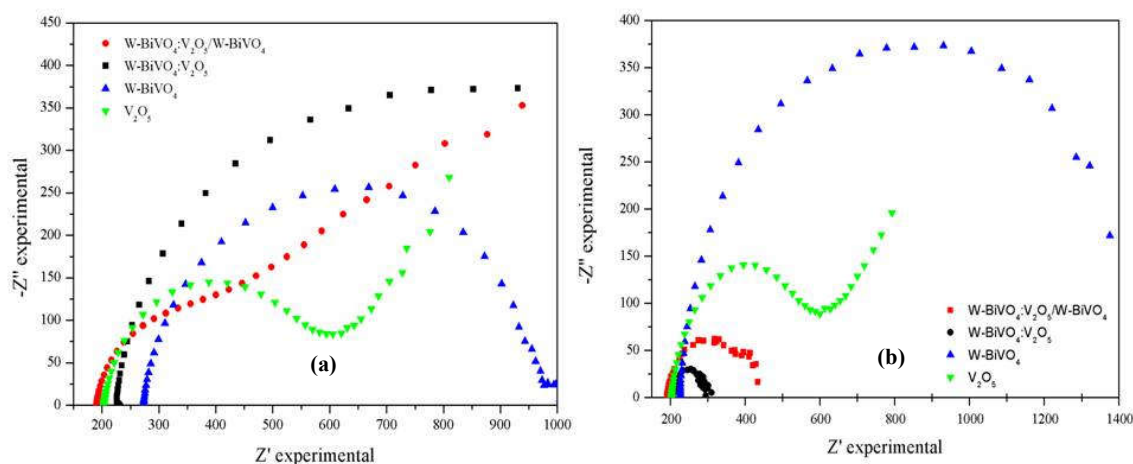
A potência é um parâmetro que também é usado para avaliar a eficiência do semicondutor, na Figura 25 é possível observar que a heterojunção com camada extra possui uma potência maior comparada aos materiais puros e sem a camada extra. A maior densidade de potência de 1,89 mW/cm<sup>2</sup> foi obtida na fotocélula de W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/W-BiVO<sub>4</sub>.

O fator de preenchimento teve uma melhora nos seus valores, porém não tão expressiva indo de aproximadamente 0,23 para 0,24 do material sem a camada extra e com a camada extra, acredita-se que seja pela maior espessura do filme, que aumenta a resistência a transferência das cargas, característica melhor discutida no teste de impedância.

### 5.2.2 Impedância potenciostática

Testes de impedância foram realizados para avaliar o comportamento do filme com a camada extra frente a transferências das cargas na interface, a Figura 26 mostra o diagrama de Nyquist para as amostras na ausência e na presença de luz.

**Figura 26- Diagrama de Nyquist para as amostras (a) na ausência de luz e (b) presença de luz de Xe (100 mW cm).**



A Tabela 7 mostra os valores de  $R_{tc}$  para as amostras na presença e na ausência de luz, assim como a densidade de corrente obtida no teste de voltametria.

**Tabela 7- Valores de resistência a transferência de carga extraídos do gráfico de Nyquist e densidade de corrente extraídos da voltametria.**

Amostra	$R_{tc}$ (Escuro)	$R_{tc}$ (Luz)	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	538 Ω	522 Ω	0,52
W-BiVO <sub>4</sub>	720 Ω	710 Ω	1,26
W-BiVO <sub>4</sub> : V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1300 Ω	75,7Ω	4,63
W-BiVO <sub>4</sub> : V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / W-BiVO <sub>4</sub>	1980 Ω	261 Ω	8,65

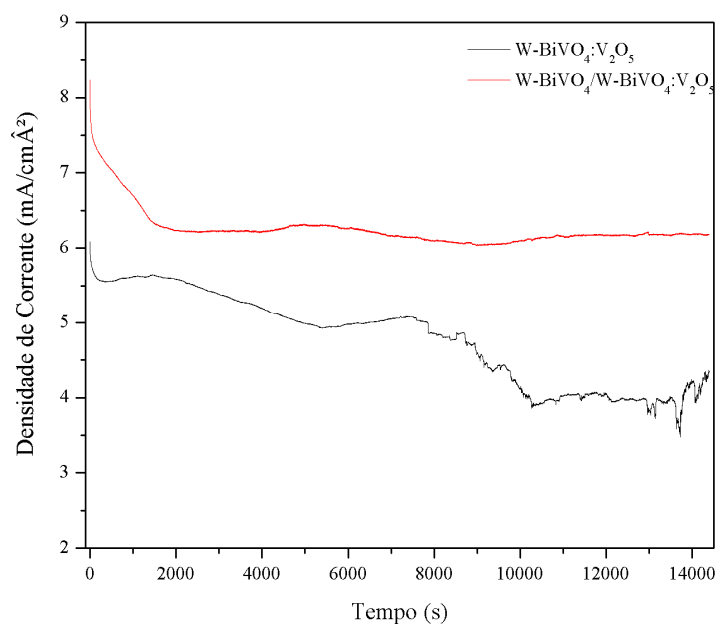
Tanto para os materiais puros (W-BiVO<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) como para a heterojunção (W-BiVO<sub>4</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e o material com camada extra (W-BiVO<sub>4</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / W-BiVO<sub>4</sub>) o sistema

sob iluminação possui uma resistência menor, isso ocorre devido à maior geração dos portadores de cargas, ocorrendo assim uma maior transferência. Para o material com a camada extra os valores de  $R_{tc}$  tanto para a presença quanto pra ausência de luz aumentaram, isso pode estar relacionado ao fato de a camada extra aumentar a espessura do filme, e assim dificultando a transferências dessas cargas para o eletrólito. Porém, esse aumento na resistência à transferência das cargas não foi suficiente para diminuir a eficiência total da fotocélula.

### 5.2.3 Estabilidade

Para analisar a estabilidade do sistema foi realizado teste de cronoamperometria por um período de 14400 segundos (4 horas), os resultados são mostrados no gráfico da Figura 27.

**Figura 27- Teste de estabilidade por medidas cronoamperometricas para o W-BiVO<sub>4</sub>; W-BiVO<sub>4</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; W-BiVO<sub>4</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/; W-BiVO<sub>4</sub>.**



O teste de estabilidade foi realizado a fim de demonstrar a maior estabilidade que a camada extra confere ao material. Já na primeira hora de experimento, o material com a camada extra teve uma queda significativa na densidade de corrente, diferente do sem camada. Porém ao longo do tempo, o material com a camada extra teve uma estabilidade maior, sendo menos afetado por processos de desgaste ou corrosão no material. Esse material teve uma densidade de corrente final em torno de 6,5 mA/cm<sup>2</sup>.



## 6 CONCLUSÃO

A proposta deste trabalho era avaliar a heterojunção entre semicondutores, de modo que, o acoplamento do W-BiVO<sub>4</sub> e o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> melhorassem aspectos no filme que conferissem a ele uma melhor densidade de corrente, em um eletrólito ainda não estudado na literatura para uma célula de dois compartimentos.

Inicialmente os testes foram feitos em sistema com um fotoanodo de W-BiVO<sub>4</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e um catodo de platina em uma solução contendo um anólito de sulfito e sulfato e Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> como católito. Nesse sistema o sulfito era o doador de elétrons e os íons Fe<sup>3+</sup> os aceitadores. Sob iluminação, a fotocélula produziu uma densidade de corrente de 4,63 mA/cm<sup>2</sup>, um potencial de circuito aberto de 0,80 V e uma densidade de potência de 0,82 mW/cm<sup>2</sup>. O V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se mostrou eficaz no transporte de buracos no fotoanodo e o W-BiVO<sub>4</sub> formou junções líquidas com o sulfito/sulfato.

Apesar de testes mostrarem que a camada extra de material seja a possível causa pela maior resistência a transferência de carga, os outros fatores foram decisivos na melhora na densidade de corrente, alcançando um valor de 8,79 mA/cm<sup>2</sup> uma melhora de quase 50%, com um Voc de 0,86 e uma potência de 1,89 mW/cm<sup>2</sup>. Uma melhora na fotocorrente da heterojunção, com a camada extra, reafirma que as junções líquidas melhoram o sistema como um todo. Com isso o sistema opera com uma eficiência de 1,89%.

Além do ponto de vista comercial, os resultados mostram que o uso de eletrólitos que sejam de fácil acesso, baixo custo, e são encontrados em rejeitos industriais, torna o processo ainda mais atrativo do ponto de ambiental, sendo possível sua utilização para geração de energia limpa e sustentável.

Perspectivas futuras desse trabalho envolvem uma melhor caracterização dos fotoanodos, como testes de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X para avaliar a formação das vacâncias de oxigênio. Análise da influência do pH no sistema. Além disso, estudo da viabilidade de acoplamento da célula em uma bateria de fluxo redox, visando a conversão e o armazenamento de energia em um único dispositivo.



## REFERÊNCIAS

- ABDI, F. F. et al. Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode. **Nature Communications**, v.4, n.1, p1-7, 2013.
- ABDI, F. F.; BERGLUND, S. P. Recent developments in complex metal oxide photoelectrodes. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 19, p. 193002. 2017.
- AGOSTINHO, S. M. L. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Quimica Nova**, v. 27, n. 5, p. 813-817, 2004.
- ANTONIADOU, M.; KONDAKIDES, D. I.; LIANOS, P. Photooxidation products of ethanol during photoelectrochemical operation using a nanocrystalline titania anode and a two compartment chemically biased cell. **Catalysis Letters**, v. 129, n. 3-4, p. 344-349, 2009.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Photoelectrocatalysis on semiconductors: From the fundamentals to its conformation at the nanoscale level. **Quimica Nova**, v. 41, n. 3, p. 326-339, 2018.
- BALANDEH, M. et al. Quasi-1D hyperbranched WO<sub>3</sub> nanostructures for low-voltage photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 11, p. 6110-6117, 2015.
- BARD, A. J. et al. The Concept of Fermi Level Pinning at Semiconductor/Liquid Junctions. Consequences for Energy Conversion Efficiency and Selection of Useful Solution Redox Couples in Solar Devices. **American chemical Society**, v. 102, n. 11, p. 3671–3677, 1980.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. **Impedance spectroscopy Theory, experimental, and Applications**. 2. ed. New Jersey: John Wiley, 2005.
- BEKE, S. A review of the growth of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films from 1885 to 2010. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 6, p. 1761-1771, 2011.
- BERGAMINI, G.; SILVI, S. **Applied photochemistry -When Light Meets Molecules -**. [s.l: s.n.].
- BOTT, A. W. **Electrochemistry of Semiconductors**. In: Adrian W. Bott, Ph.D. Bioanalytical Systems, Inc. 2701 Kent Avenue West Lafayette, IN 47906-1382, v. 8, p. 136, 1964
- CALZA, C. F. et al. Análise de peroleiras e cachimbos cerâmicos provenientes de escavações arqueológicas. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi:Ciencias Humanas**, v. 8, n. 3, p. 621-638, 2013.
- CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.
- CHAN, Yim-Leng; PUNG, Swee-Yong; SREEKANTAN, Srimala. Synthesis of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoflakes on PET fiber as visible-light-driven photocatalysts for degradation of RhB dye. **Journal of Catalysts**, v. 2014.
- CHEN, Z.; DINH, H. N.; MILLER, E. **Photoelectrochemical Water Splitting: Standards,**

**Experimental Methods, and Protocols.** 1. ed. New York: [s.n.].

CHENG, Y. et al. Preparation of porous BiVO<sub>4</sub> fibers by electrospinning and their photocatalytic performance under visible light. **RSC Advances**, v. 3, n. 43, p. 20606-20612, 2013.

CHONG, R. et al. Transition metal (Ni, Fe, and Cu) hydroxides enhanced  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanode-based photofuel cell. **RSC Advances**, v. 4, n. 88, p. 47383-47388, 2014.

CORRÊA, Jeferson Marian et al. **Desenvolvimento e implementação de uma micro-rede avançada de alta frequência para integração de fontes alternativas de energia.** 2006. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria.

CORSON, W. H.; CAMARU, A. G. **Manual global de ecologia : o que você pode fazer a respeito da crise do meio ambiente.** 2 ed ed. São Paulo: [s.n.].

DO PRADO, T. M. et al. Bismuth Vanadate/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Electrode for Photoelectrochemical Determination of Diclofenac in Urine. **Electroanalysis**, v. 30, n. 11, p. 2704-2711, 2018.

DOS SANTOS, W. S. et al. Photoelectrochemical water oxidation over fibrous and sponge-like BiVO<sub>4</sub>/β-Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> photoanodes fabricated by spray pyrolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 247-256, 2016.

DOS SANTOS, W. S. et al. Bismuth Vanadate Photoelectrodes with High Photovoltage as Photoanode and Photocathode in Photoelectrochemical Cells for Water Splitting. **ChemSusChem**, v. 11, n. 3, p. 589-597, 2018.

EPE. **Matriz Energética e Elétrica.** Disponível em:  
<<http://epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>.

ESLAMIAN, M.; ZABIHI, F. Ultrasonic Substrate Vibration-Assisted Drop Casting (SVADC) for the Fabrication of Photovoltaic Solar Cell Arrays and Thin-Film Devices. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 1-5, 2015.

FILHO, A, V. O Brasil no contexto energético mundial. **Nova Série**, v. 6, 2009.

FINKLEA, H. O. **Semiconductor electrodes.** New York: [s.n.].

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

GAMBOA, S. ; SABASTIAN, P. ; MATHEW, X. A CdTe/PMeT photovoltaic structure formed by electrodeposition and processing. **solar energy & solar cells**, v. 59, p. 115-124, 1999.

GERAIS, M.; GERAIS, M.; NATURAIS, R. Energia Solar Fotovoltaica: Uma Proposta Para Melhoria Da Gestão Energética. **InterScience Place**, v. 12, n. 2, p. 129-147, 2017.

GOODENOUGH, J. B. **Metallic oxides** *Progress in Solid State Chemistry*, 1971.

GOVINDARAJU, G. V. et al. Methods for electrochemical synthesis and

photoelectrochemical characterization for photoelectrodes. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 1, p. 355–370, 2017.

GUPTA, D.; MUKHOPADHYAY, S.; NARAYAN, K. S. Fill factor in organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 8, p. 1309-1313, 2010.

GUPTA, R. et al. Visibly Transparent Heaters. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 20, p. 12559-12575, 2016.

HE, X. et al. A solar responsive photocatalytic fuel cell with the membrane electrode assembly design for simultaneous wastewater treatment and electricity generation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 358, p. 346-354, 2018.

HODES, G. Photoelectrochemical cell measurements: Getting the basics right. **Journal of Physical Chemistry Letters**, 2012.

HONG, S. J. et al. Heterojunction BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 5, p. 1781-1787, 2011.

HOSSAIN, M. K. et al. Solution Combustion Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Its Nanocomposites with CuO and  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 15, p. 8252-8261, 2017.

IPEA. Cadernos ODS. ODS 13 Tomar medidas urgentes para combater a mudança no clima e seus impactos. O que mostra o retrato do Brasil? **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA)**, 2019.

PIÑAS, V.J. **Desenvolvimento de fotocélulas de glicose/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usando fotoanodos à base de W-BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para geração de eletricidade**. 2020. 111 f. Tese (Doutorado em Biocombustíveis) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

KANDIEL, T. A. et al. Direct synthesis of photocatalytically active rutile TiO<sub>2</sub> nanorods partly decorated with anatase nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 11, p. 4909-4915, 2010.

KARUNAKARAN, C.; KALAIVANI, S. Enhanced visible light-photocatalysis by hydrothermally synthesized thallium-doped bismuth vanadate nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 27, p. 352-361, 2014.

KUDO, A.; OMORI, K.; KATO, H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO<sub>4</sub> powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 49, p. 11459-11467, 1999.

LANDSBERG, P. T. Surface analysis methods in materials science. **Materials Research Bulletin**, 1992.

LIANOS, P. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2-3, p. 575-590, 2011.

LIU, H.; RAMNARAYANAN, R.; LOGAN, B. E. Production of Electricity during

Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 7, p. 2281-2285, 2004.

LOPES, R. H. **Crescimento Populacional: O que é? Causas e Consequências**. Disponível em: <<https://www.gestaoeducacional.com.br/crescimento-populacional-o-que-e/>>.

LUO, W. et al. Solar hydrogen generation from seawater with a modified BiVO<sub>4</sub> photoanode. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 10, p. 4046-4051, 2011.

MALATHI, A. et al. A review on BiVO<sub>4</sub> photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 555, p. 47-74, 2018.

MALVIYA, A.; PRAKASH, P. Photogalvanics : A sustainable and promising device for solar energy conversion and storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 662-691, 2016.

MAO, M. et al. Facile synthesis of porous Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BiVO<sub>4</sub>p-n heterojunction composite microrods with highly efficient photocatalytic degradation of phenol. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 1080-1087, 2016.

MASCARO, L. H. et al. One-step preparation of the BiVO<sub>4</sub> film photoelectrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 1, p. 31-35, 2014.

MASUDA, T.; FUJISHIMA, M.; TADA, H. Photo-effect on the electromotive force in two-compartment hydrogen peroxide-photofuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 93, p. 31-34, 2018.

MOUSAVI, M.; HABIBI-YANGJEH, A.; ABITORABI, M. Fabrication of novel magnetically separable nanocomposites using graphitic carbon nitride, silver phosphate and silver chloride and their applications in photocatalytic removal of different pollutants using visible-light irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 480, p. 218-231, 2016.

NASCIMENTO, R. L. Energia Solar no Brasil: situação e perspectivas. In: **Estudo Técnico**. 1. ed. [s.l: s.n.]. p. 46.

OLIVEIRA, A. T. et al. High Water Oxidation Performance of W-Doped BiVO<sub>4</sub> Photoanodes Coupled to V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Rods as a Photoabsorber and Hole Carrier. **Solar RRL**, v. 2, n. 8, p. 1-8, 2018.

ONISHI, T.; FUJISHIMA, M.; TADA, H. Solar-Driven One-Compartment Hydrogen Peroxide-Photofuel Cell Using Bismuth Vanadate Photoanode. **ACS Omega**, v. 3, n. 9, p. 12099-12105, 2018.

ONU. **2019 Revision of World Population Prospects**. Disponível em: <<https://population.un.org/wpp/>>.

ORNELLAS, A. A Energia dos Tempos Antigos aos dias Atuais. p. 71, 2006.

PATEL, D. B.; CHAUHAN, K.; MUKHOPADHYAY, I. Revealing the Charge Transport Mechanism of a Photoelectrochemical cell. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20900-20908, p. 10, 2014.

PARK, Y.; MC DONALD, K. J.; CHOI, K. S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2321–2337, 2013.

PEREIRA, B. E. et al. **Atlas Brasileiro de Energia Solar**. 1. ed. São José dos Campos: INEP, 2006.

PILLI, S. K.; SUMMERS, K.; CHIDAMBARAM, D. Photoelectrochemical generation of hydrogen and electricity from hydrazine hydrate using BiVO<sub>4</sub> electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 21, p. 13851-13859, 2015.

PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. **Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos**. [s.l: s.n.].

POOKMANEE, P. et al. Preparation and characterization of BiVO<sub>4</sub> powder by the sol-gel method. **Ferroelectrics**, v. 456, n. 1, p. 45-54, 2013.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy ( EIS ) to monitoring the corrosion of reinforced concrete para monitoramento da corrosão em concreto armado. **IBRACON STRUCTURES AND MATERIALS JOURNAL**, v. 8, n. 4, 2015.

LEE, Sin-Li et al. Exploring the relationship between molecular structure of dyes and light sources for photodegradation and electricity generation in photocatalytic fuel cell. **Chemosphere**, v. 209, p. 935-943, 2018

SEGER, B.; LU, G. Q.; WANG, L. Electrical power and hydrogen production from a photo-fuel cell using formic acid and other single-carbon organics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 21, p. 10709-10715, 2012.

SFAELOU, S.; LIANOS, P. Photoactivated Fuel Cells ( PhotoFuelCells ). An alternative source of renewable energy with environmental benefits. v. 3, n. February, p. 270–288, 2016.

SHI, X. et al. Efficient photoelectrochemical hydrogen production from bismuth vanadate-decorated tungsten trioxide helix nanostructures. **Nature Communications**, v. 5, n. 1, p. 1-8, 2014.

SHI, X. et al. General Characterization Methods for Photoelectrochemical Cells for Solar Water Splitting. **ChemSusChem**, v. 8, n. 19, p. 3192–3203, 2015.

SU, J. et al. Macroporous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BiVO<sub>4</sub> composites: Effect of heterojunction on the behavior of photogenerated charges. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 16, p. 8064-8071, 2011.

SUN, J. et al. Novel V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with high visible-light-induced photocatalytic activity for the degradation of toluene. **Journal of Physical Chemistry C**, 2014.

TERÁN-ESCOBAR, G. et al. Low-temperature, solution-processed, layered V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells. **Energy and Environmental Science**, v. 6, n. 10, p. 3088-3098, 2013.

TOKUNAGA, S.; KATO, H.; KUDO, A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal

BiVO<sub>4</sub> with scheelite structure and their photocatalytic properties. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4624–4628, 2001.

TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R. Matriz energética Brasileira: Uma prospectiva. **Novos Estudos CEBRAP**, n. 79, p. 47–69, 2007.

TRZEŚNIEWSKI, B. J.; SMITH, W. A. Photocharged BiVO<sub>4</sub> photoanodes for improved solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, 2016.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 757-767, 2009.

WEI, X. et al. A study of the dynamic properties of photo-induced charge carriers at nanoporous TiO<sub>2</sub>/conductive substrate interfaces by the transient photovoltage technique. **Nanotechnology**, v. 19, n. 27, 2008.

YAW, C. S. Fabrication of a heterojunction V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BiVO<sub>4</sub> photoanode with improved photoelectrochemical performance for water splitting reaction. **Journal of Material Science & Engineering**, v. 06, n. 03, p. 4172, 2017.

YIN, W. et al. CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO<sub>4</sub> photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1-3, p. 194-199, 2010.

ZANDI, O.; HAMANN, T. W. The potential versus current state of water splitting with hematite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 35, p. 22485-22503, 2015.

ZHANG, B. et al. Conversion of Biomass Derivatives to Electricity in Photo Fuel Cells using Undoped and Tungsten-doped Bismuth Vanadate Photoanodes. **ChemSusChem**, v. 8, n. 23, p. 4049-4055, 2015a.

ZHANG, B. et al. Design and Fabrication of a Dual-Photoelectrode Fuel Cell towards Cost-Effective Electricity Production from Biomass. **ChemSusChem**, v. 10, n. 1, p. 99-105, 2017.

ZHANG, C. et al. **Metal oxide semiconductors with highly concentrated oxygen vacancies for gas sensing materials: A review**. [s.l.] Elsevier B.V., 2020. v. 309

ZHANG, J. et al. Monoclinic WO<sub>3</sub> nanomultilayers with preferentially exposed (002) facets for photoelectrochemical water splitting. **Nano Energy**, v. 11, p. 189-195, 2015b.

ZHANG, L. et al. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 1-2, p. 1-13, 2011.

ZHANG, L.; CHEN, D.; JIAO, X. Monoclinic structured BiVO<sub>4</sub> nanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 6, p. 2668-2673, 2006.

ZHONG, D. K.; CHOI, S.; GAMELIN, D. R. Near-complete suppression of surface recombination in solar photoelectrolysis by “co-Pi” catalyst-modified W:BiVO<sub>4</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 45, p. 18370-18377, 2011.



